



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 199 25 647 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 B 23/00**  
G 03 G 5/06

⑲ Aktenzeichen: 199 25 647.0  
⑳ Anmeldetag: 4. 6. 99  
㉔ Offenlegungstag: 9. 12. 99

**DE 199 25 647 A 1**

③0 Unionspriorität:

10-155445	04. 06. 98	JP
11-38549	17. 02. 99	JP
11-48803	25. 02. 99	JP
11-64511	11. 03. 99	JP
11-66269	12. 03. 99	JP

⑦1 Anmelder:

Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑦2 Erfinder:

Okaji, Makoto, Tokio/Tokyo, JP; Sato, Michihiko,  
Tokio/Tokyo, JP; Suruga, Kazuyuki, Tokio/Tokyo, JP;  
Horiuchi, Tamotsu, Tokio/Tokyo, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Oxytitanphthalocyanin, Verfahren zu seiner Herstellung und elektrofotografischer Fotorezeptor, der dieses aufweist

⑤7 Die Erfindung beschreibt ein Oxytitanphthalocyanin mit einer neuen Kristallform, das ausgezeichnete elektrofotografische Eigenschaften aufweist wie ein hohes Ladungspotential, hohe Empfindlichkeit und stabile Leistungen, das keine Änderungen von verschiedenen Eigenschaften bei der wiederholten Verwendung verursacht, in der Abwesenheit einer Halogensubstanz erzeugt werden kann, indem die Kristalltransformation von amorphem Oxytitanphthalocyanin in einem Lösungsmittel mit Wasser und Naphthalin durchgeführt wird.

**DE 199 25 647 A 1**

Diese Erfindung betrifft ein Oxytitanphthalocyanin (nachfolgend mit TiOPc abgekürzt), ein Verfahren zur Herstellung davon und ebenfalls einen elektrofotografischen Fotorezeptor, bei dem dieses verwendet wird.

In den letzten Jahren wird die Elektrofotografie nicht nur auf dem Gebiet der Kopiermaschinen angewandt, sondern wird nun ebenfalls in großem Umfang auf dem Gebiet einer Druckplatte, eines Diafilms und eines Mikrofilms verwendet, wo die Fotografie konventionell angewandt wurde. Studien werden weiterhin bezüglich der Anwendung der Elektrofotografie bei Hochgeschwindigkeitsdruckern unter Verwendung von Laser, LED oder CRT als Lichtquelle gemacht. In den letzten Jahren betrafen die Studien ebenfalls die Anwendung von fotoleitenden Materialien für andere Anwendungen als den elektrofotografischen Fotorezeptor, wie elektrostatische Aufzeichnungselemente, Sensormaterialien und EL-Geräte. Ein fotoleitendes Material und ein elektrofotografischer Fotorezeptor, der dieses verwendet, müssen daher höhere Erfordernisse für breitere Anwendungsgebiete erfüllen. Für einen elektrofotografischen Fotorezeptor sind anorganische, fotoleitende Materialien wie Selen, Cadmiumsulfid, Zinkoxid und Silizium bekannt und werden in großem Umfang untersucht, um diese praktisch zu verwenden. Diese anorganischen Materialien haben verschiedene Vorteile und gleichzeitig verschiedene Nachteile. Zum Beispiel hat Selen den Nachteil, daß die Herstellungsbedingungen für dieses streng sind und daß es aufgrund von Wärme oder mechanischem Aufprall leicht kristallisiert werden kann. Cadmiumsulfid und Zinkoxid haben eine schlechte Feuchtigkeitsresistenz und Haltbarkeit. Es wird betont, daß Silizium eine geringe Ladungsfähigkeit hat und schwierig herzustellen ist. Weiterhin beinhalten Selen und Cadmiumsulfid ebenfalls Toxizitätsprobleme.

Im Gegensatz dazu haben organische, fotoleitende Materialien die Vorteile, daß sie eine ausgezeichnete Filmbildungsfähigkeit und Flexibilität haben, ein leichtes Gewicht aufweisen und eine ausgezeichnete Transparenz haben und daß aus ihnen ein Fotorezeptor für Licht in einem breiten Wellenlängenbereich entsprechend einem angemessenen Sensibilisierungsverfahren konstruiert werden kann. Aus diesen Gründen erregt die praktische Verwendung davon graduell Aufmerksamkeit.

Mittlerweile muß ein Fotorezeptor für die Verwendung bei der Elektrofotografie die folgenden grundlegenden Eigenschaften aufweisen. (1) Er muß eine hohe Ladungsfähigkeit für Corona-Entladung in einem dunklen Ort haben, (2) er darf eine erhaltene Ladung an einer dunklen Stelle nicht stark auslaufen lassen (geringer Dunkelzerfall), (3) er muß eine Ladung bei Bestrahlung mit Licht leicht zerstreuen (geringer Lichtzerfall) und (4) er muß nach der Bestrahlung mit Licht frei von restlicher Ladung sein.

Als organische fotoleitende Materialien wurden bisher fotoleitende Polymere einschließlich Polyvinylcarbazol auf verschiedene Weisen untersucht, wobei diese bezüglich der Filmbildungsfähigkeit, Flexibilität und Adhäsion nicht notwendig zufriedenstellend sind und es nicht gesagt werden kann, daß sie die obigen grundlegenden Eigenschaften als Fotorezeptor vollständig aufweisen.

Organische, niedermolekulare, fotoleitende Verbindungen können einen Fotorezeptor mit ausgezeichneter Filmbildungsfähigkeit, Adhäsion und mechanischen Eigenschaften wie Flexibilität ergeben, indem ein Bindemittel zum Bilden des Fotorezeptors ausgewählt wird, während es schwierig ist, eine Verbindung zu finden, die für das Beibehalten von hochempfindlichen Eigenschaften geeignet ist.

Zur Überwindung dieser Probleme wurden organische Fotorezeptoren mit höheren Empfindlichkeitseigenschaften entwickelt, die unter Verwendung von verschiedenen Materialien verliehen wurden, die getrennt eine Ladungserzeugungsfunktion und eine Ladungstransportfunktion aufweisen. Diese Fotorezeptoren, die mit Funktions-Trennungs-Typ bezeichnet werden, weisen ein Merkmal auf, daß die Materialien, die für die individuellen Funktionen geeignet sind, aus einem breiten Bereich der Materialien ausgewählt werden können, und daß ein Fotorezeptor mit vorbestimmten Leistungen leicht erzeugt werden kann, so daß diesbezügliche Studien intensiv durchgeführt wurden.

Von diesen Materialien werden verschiedene Materialien wie Phthalocyaninpigmente, Squaryliumfarbstoffe, Azopigmente und Perylenpigmente als Material mit einer Ladungserzeugungsfunktion untersucht. Von allen wurden Azopigmente auf verschiedene Weisen untersucht und praktisch in großem Umfang verwendet, weil sie verschiedene molare Strukturen aufweisen können und erwartet wird, daß diese eine hohe Ladungserzeugungseffizienz haben. Jedoch ist es bisher nicht klar, welche Beziehungen zwischen der Molekülstruktur und der Ladungserzeugungseffizienz der Azopigmente existieren. Unter diesen Umständen wurden umfangreiche Studien bezüglich der Synthesen davon durchgeführt, um die optimalen Strukturen festzustellen. Es wurden jedoch bisher noch keine Azopigmente erhalten, die die Erfordernisse der obigen grundlegenden Eigenschaften und eine hohe Haltbarkeit als Fotorezeptor erfüllen.

In den letzten Jahren werden Laserstrahldrucker mit den Vorteilen einer hohen Geschwindigkeit, eines hochqualitativen Bildes und Nicht-Aufprall Eigenschaften unter Verwendung von Laserstrahl anstelle von konventionellem weißem Licht zusammen mit fortgeschrittenen Datenverarbeitungssystemen verwendet, und es ist demgemäß gewünscht, Materialien zu entwickeln, die diese Erfordernisse dafür erfüllen können. Von Laserstrahlen wird ein Halbleiterlaser, der für eine Kompaktdisc, optische Disc etc. in den letzten Jahren verwendet wurde und zunehmend verwendet wird, und technisch deutlich entwickelt ist, aktiv auf dem Gebiet der Drucker als kompaktes und sehr zuverlässiges Lichtquellenmaterial verwendet. In diesem Fall ist die Wellenlänge der Lichtquelle ungefähr 780 nm, und es ist daher intensiv erwünscht, einen Fotorezeptor mit sehr empfindlichen Eigenschaften für Licht mit langer Wellenlänge von ungefähr 780 nm zu entwickeln. Unter diesen Umständen werden gegenwärtig Entwicklungen von Fotorezeptoren unter Verwendung von Phthalocyaniden mit einer Lichtabsorption im nahen Infrarotbereich durchgeführt.

Nicht nur die Phthalocyanine unterscheiden sich bezüglich des Absorptionsspektrums, Fotoleitfähigkeit, etc. in Abhängigkeit vom zentralen Metallatom, sondern ebenfalls Phthalocyanine mit einem identischen Zentralmetall unterscheiden sich bezüglich der obigen verschiedenen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Kristallformen, und es wird berichtet, daß Phthalocyanine mit spezifischen Kristallformen für einen elektrofotografischen Fotorezeptor ausgewählt werden.

Zum Beispiel offenbart JP-A-61-217050 im Hinblick auf TiOPc ein TiOPc mit  $\alpha$ -Form mit hauptsächlichlichen Beugungspicks bei Bragg-Winkeln von 7,6°, 10,2°, 22,3°, 25,3° und 28,6° beim Röntgenbeugungsspektrum, und JP-A-62-67094 offenbart ein TiOPc mit  $\beta$ -Form mit hauptsächlichlichen Beugungspicks bei Bragg-Winkeln von 9,3°, 10,6°, 13,2°.

15,1°, 15,7°, 16,1°, 20,8°, 23,3°, 26,3° und 27,1°. Jedoch erfüllen diese Phthalocyanine nicht vollständig die erforderlichen hohen Eigenschaften.

JP-A-1-17066 offenbart ein TiOPc mit Y-Form, das Beugungsspeaks bei 9,5°, 9,7°, 11,7°, 15,0°, 23,5°, 24,1° und 27,3° hat und eine verhältnismäßig gute Empfindlichkeit entfaltet. Für die Synthese der obigen Kristallform offenbart JP-A-63-20365 ein Verfahren, bei dem eine wässrige Suspension aus TiOPc mit  $\alpha$ -Form, das durch Säurepastieren behandelt ist, einer Kristalltransformation in einem chlorierten Benzollösungsmittel unterworfen wird. JP-A-3-35245 offenbart ein Verfahren, bei dem eine wässrige Suspension von amorphem TiOPc einer Kristalltransformation in der Gegenwart von o-Dichlorbenzol oder 1,2-Dichlorethan unterworfen wird. Im Hinblick auf die Umweltverschmutzungsprobleme in den letzten Jahren wie das Ansteigen von Dioxin, ist die Verwendung von chloriertem Benzol unerwünscht.

Als Produktionsverfahren, bei dem keine halogenhaltige Substanz verwendet wird, offenbart JP-A-3-35064 ein Kristalltransformationsverfahren in der Gegenwart von Cyclohexanon, Tetrahydrofuran oder Cyclohexanol, und JP-A-3-134065 offenbart ein Kristalltransformationsverfahren in der Gegenwart eines aromatischen Kohlenwasserstoffs wie Toluol oder Xylol oder Monoterpen als Lösungsmittel, wie Terpinen, Myrcen oder Limonen. Jedoch zeigen die TiOPc-Verbindungen, die durch eines dieser Verfahren erhalten werden, eine geringe Empfindlichkeit.

Weiterhin hat ein elektrofotografischer Fotorezeptor, der von irgendeinem der obigen Phthalocyanine gebildet ist, den Nachteil, daß die Ladungsfähigkeit davon bei der Entwicklung nach dem Ladungsvorgang in der ersten Runde eines Bildgebungsverfahrens beendet ist und daß die Ladungsfähigkeit nur in der zweiten Runde und danach stabilisiert wird. Dieses Phänomen hängt mit einer Zeitperiode nach dem Verfahren der Bildbildung wie Laden und Belichten zusammen. Es wird eine Tendenz beobachtet, daß die Ladungsfähigkeit in der ersten Runde mit einer Zunahme der stehenden Zeitperiode schlecht wird. Dies erläutert, daß das obige Phänomen durch die Akkumulierung einer Ladung, die durch thermische Anregung eines Ladungserzeugungsmaterials in einer lichtempfindlichen Schicht oder durch die Akkumulation einer Ladung, die in einer lichtempfindlichen Schicht von einem elektrisch leitenden Träger injiziert ist, verursacht wird.

In den letzten Jahren erhöhen sich mit den Verbesserungen bei den Datenverarbeitungseinheiten die Rate des Datentransfers und die Rate des Datenverfahrens, und zum Erzielen der Druckrate, die eine derartige Erhöhung reflektiert, ist es erforderlich, einen Fotorezeptor für die Bildbildung von der ersten Runde des Fotorezeptors zu verwenden. In einem Fotorezeptor, der eine geringe Ladungsfähigkeit in einem Entwicklungsschritt in der ersten Runde der Verarbeitung, wie oben beschrieben, zeigt, wird ein weißer Hintergrund eines in dem Verfahren der ersten Stufe in einer Digitalbildbildung entsprechend einem Inversionsentwicklungsverfahren mit einem Schleier versehen, und es ist schwierig, ein klares Bild zu erzeugen. Es ist daher erforderlich, die Ladungsfähigkeit bei dem Entwicklungsschritt bei der Verarbeitung der ersten Runde zu verbessern.

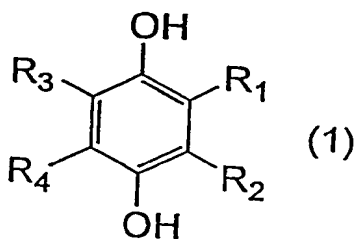
Ein elektrofotografischer Fotorezeptor unter Verwendung eines organischen, fotoleitenden Materials hat ebenfalls einen anderen Nachteil, daß das Ladungspotential und das restliche Potential davon in einen großen Ausmaß variieren, wenn das Verfahren für die Ladung, Belichtung und Löschen wiederholt wird. Wenn die Stabilität eines Fotorezeptors bei wiederholter Verwendung wie oben beschrieben schlecht ist, vermindert sich der Kontrast der gebildeten Bilder bei der wiederholten Verwendung, und eine Schleierbildung wird beim Bild erzeugt, wenn Kopien tatsächlich gemacht werden.

Bei der Herstellung von elektrofotografischen Fotorezeptoren wurden Verbesserungen auf verschiedene Weise wie oben beschrieben durchgeführt. Jedoch werden ausgezeichnete Eigenschaften nur erhalten, wenn eine Halogensubstanz während der Herstellung davon verwendet wird, und gegenwärtig wird kein elektrofotografischer Fotorezeptor erhalten, der die obigen grundlegenden Eigenschaften und die hohe Haltbarkeit erfüllt, die der Fotorezeptor haben muß. Weiterhin basieren Produktionsverfahren, die bisher vorgeschlagen wurden, auf einem Konzept, daß ein Ausgangsmaterial in flüssigem Zustand bei Raumtemperatur verwendet wird.

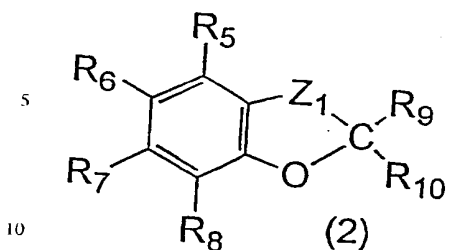
Es ist ein Ziel dieser Erfindung, einen elektrofotografischen Fotorezeptor anzugeben, der ein hohes Ladungspotential und hohe Empfindlichkeit aufweist und stabile Leistungen entfalten kann, ohne daß sich die verschiedenen Eigenschaften ändern, wenn er wiederholt verwendet wird.

Es ist ein anderes Ziel dieser Erfindung, TiOPc anzugeben, das für den obigen elektrofotografischen Fotorezeptor verwendet wird und in der Abwesenheit einer Halogensubstanz erzeugt werden kann.

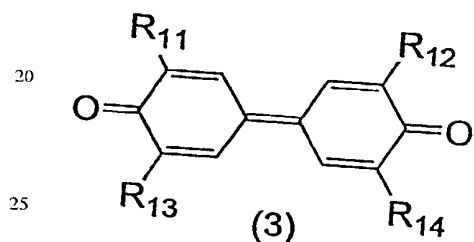
Diese Erfinder haben intensive Untersuchungen im Hinblick auf diese Ziele durchgeführt und festgestellt, daß TiOPc mit einer hohen Empfindlichkeit erhalten werden kann, indem die Kristalltransformation in einem Lösungsmittel, das Wasser und Naphthalin enthält, bei einer angemessenen Temperatur durchgeführt wird und daß ein elektrofotografischer Fotorezeptor mit stabilen elektrofotografischen Eigenschaften erhalten werden kann, indem auf einem elektrisch leitenden Träger eine lichtempfindliche Schicht gebildet wird, die das obige TiOPc und zumindest eine der Verbindungen mit den folgenden Formeln (1) bis (6) enthält.



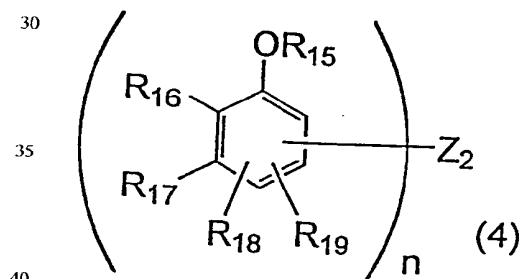
worin jedes von R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, unabhängig Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylthio, Carbamoyl, Nitro oder Carboxyl ist.



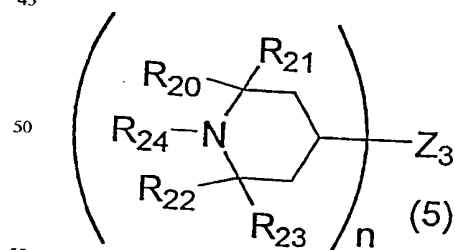
worin jedes von  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder Alkoxy ist, vorausgesetzt, daß zumindest eines von  $R_5$  bis  $R_8$  Hydroxyl ist, worin jedes von  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl ist und  $Z_1$  eine Atomgruppe ist, die zur Bildung einer 2H-Chromenstruktur, Chromanstruktur oder Dihydrobenzofuranstruktur zusammen mit einem Benzolring in der Formel erforderlich ist, vorausgesetzt, daß die Atomgruppe weiterhin einen oder mehrere Substituenten enthalten kann.



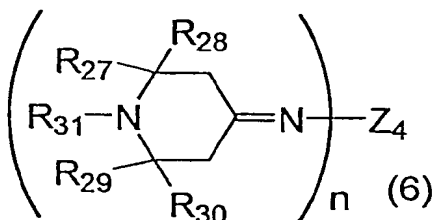
worin jedes von  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist.



worin  $R_{15}$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist,  $R_{16}$  Alkyl ist, jedes von  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  und  $R_{19}$  unabhängig Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt, daß dann, wenn  $n$  1 ist,  $Z_2$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist und daß dann, wenn  $n$  2 oder mehr ist,  $Z_2$  Alkylen, Arylen oder Sulfid ist.



worin jedes von  $R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$  und  $R_{23}$  unabhängig Alkyl ist,  $R_{24}$  Wasserstoff oder Alkyl ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt, daß dann, wenn  $n$  1 ist,  $Z_3$  Acyloxy, Aroyloxy, Alkoxy, Aryloxy oder  $NR_{25}R_{26}$  ist, worin jedes von  $R_{25}$  und  $R_{26}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkyl, Acyl, Aroyl oder Arylsulfonyl ist, und daß dann, wenn  $n$  2 oder mehr ist,  $Z_3$  eine Bindungsgruppe ist, die zwei oder mehrere Acyloxy- oder Aroyloxygruppen enthält.



worin jedes von  $R_{27}$ ,  $R_{28}$ ,  $R_{29}$  und  $R_{30}$  unabhängig Alkyl ist,  $R_{31}$  Wasserstoff oder Alkyl ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt, daß dann, wenn  $n$  1 ist,  $Z_4$  Acyloxy, Aroyloxy, Alkoxy oder  $NR_{32}R_{33}$  ist, worin jedes von  $R_{32}$  und  $R_{33}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Acyl, Aroyl oder Arylsulfonyl ist, und daß dann, wenn  $n$  2 oder mehr ist,  $Z_4$  eine Bindungsgruppe ist, die zwei oder mehrere Acyloxy- oder Acryloylgruppen enthält.

In den Zeichnungen zeigt:

**Fig. 1** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 1.

**Fig. 2** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 2.

**Fig. 3** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 3.

**Fig. 4** ein Infrarot-Absorptionsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 3.

**Fig. 5** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 5.

**Fig. 6** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 6.

**Fig. 7** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 7.

**Fig. 8** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 8.

**Fig. 9** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 1.

**Fig. 10** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 2.

**Fig. 11** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 3.

**Fig. 12** ein Infrarot-Absorptionsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 3.

**Fig. 13** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 4.

**Fig. 14** ein Infrarot-Absorptionsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 4.

**Fig. 15** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 5.

**Fig. 16** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 6.

**Fig. 17** ein Röntgenbeugungsspektrum von TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 7.

**Fig. 18** zeigt Absorptionsspektren von TiOPc-Verbindungen, die von Synthesebeispiel 3 und den Vergleichssynthesebeispielen 3 und 4 erhalten sind.

**Fig. 19** zeigt spektrale Empfindlichkeiten von TiOPc-Verbindungen, die von Synthesebeispiel 3 und den Vergleichssynthesebeispielen 3 und 4 erhalten sind.

**Fig. 20** ist eine schematische Zeichnung zum Bestimmen des Absorptionsintensitätsverhältnisses gemäß dieser Erfindung.

TiOPc, das als solches in dieser Erfindung verwendet wird, kann durch ein bekanntes Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel ein Verfahren, das in den "Phthalocyanine Compounds" von F.H. Moser und A.L. Thomas beschrieben ist, das 1963 veröffentlicht wurde. Gemäß diesem Verfahren kann TiOPc leicht erhalten werden. Weiterhin kann TiOPc zum Beispiel durch ein Verfahren hergestellt werden, das eine Kondensationsreaktion von Phthalodinitril und Titantrichlorid anwendet oder ein Verfahren, bei dem 1,3-Diiminoisoindolin und Titanetraalkoxid reagiert werden, wie in PB 85172, FIAT. FINAL REPORT 1313 Feb. 1, 1948, JP-A-1-142658 oder JP-A-1-221461 beschrieben ist. Weiterhin wird das organische Lösungsmittel, das für die Reaktion verwendet wird, bevorzugt aus Lösungsmitteln ausgewählt, die für die Reaktion inert sind und einen hohen Siedepunkt haben wie  $\alpha$ -Chlornaphthalin,  $\beta$ -Chlornaphthalin,  $\alpha$ -Methylnaphthalin, Methoxynaphthalin, Diphenylnaphthalin, Ethylenglycoldialkylether, Chinolin, Sulfolan, Dichlorbenzol, N-Methyl-2-pyrrolidon und Dichlortoluol.

Das durch das obige Verfahren erhaltene TiOPc wird mit einer Säure, einem Alkali, Aceton, Methanol, Ethanol, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Pyridin, Chinolin, Sulfolan,  $\alpha$ -Chlornaphthalin, Toluol, Xylol, Dioxan, Chloroform, Dichlorethan, N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon oder Wasser gereinigt, wodurch hochreine Phthalocyanine zur Verwendung in der Elektrofotografie erhalten werden können. Das Verfahren für die obige Reinigung umfaßt ein Waschverfahren, Rekristallisationsverfahren, Extraktionsverfahren wie ein Soxhlet-Extraktionsverfahren, thermisches Suspensionsverfahren und Sublimationsverfahren. Jedoch ist das Reinigungsverfahren nicht auf diese beschränkt und irgendein Reinigungsverfahren kann angewandt werden, solange nicht reagierte Materialien Nebenprodukte entfernt werden können.

Erfindungsgemäß verwendetes, amorphes TiOPc wird bevorzugt durch ein saures Pasteverfahren erhalten. Das saure Pasteverfahren betrifft ein Verfahren, bei dem TiOPc in einer starken Säure wie Schwefelsäure aufgelöst und die resultierende Lösung in ein schlechtes Lösungsmittel wie Wasser zur Bildung von Teilchen gegossen wird. Ein ausgefallter Kristall wird bevorzugt mit Wasser oder einer Mischung aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen. Das organische Lösungsmittel umfaßt Alkohol-Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol, Ketonlösungsmittel wie Aceton, Methyläthylketon und Methylisobutylketon, Esterlösungsmittel wie Ethylformiat, Ethylacetat und n-Butylacetat und Etherlösungsmittel wie Diethylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxolan und Anisol, wobei das organische Lösungsmittel nicht auf diese beschränkt ist. TiOPc kann vor der Bildung von amorphem TiOPc irgendeine Kristallform aufweisen.

Bei der Kristalltransformation von TiOPc ist das Mengenverhältnis von TiOPc und Wasser wie nachfolgend definiert. Wenn die Menge von TiOPc 1 Gew. Teil ist, liegt die Menge von Wasser bevorzugt in dem Bereich von 2 bis 100 Gew. Teilen. Jedoch ist das Mengenverhältnis von TiOPc und Wasser nicht auf den obigen Bereich beschränkt, solange

TiOPc in Wasser dispergiert werden kann. Gleichmaßen liegt die Menge an Naphthalin pro 100 Gew. Teilen TiOPc in dem Bereich von 10 bis 5000 Gew. Teilen, mehr bevorzugt in dem Bereich von 50 bis 500 Gew. Teilen.

Das Naphthalin kann in Kombination mit einem gesättigten Kohlenwasserstofflösungsmittel verwendet werden. Spezifische Beispiele des gesättigten Kohlenwasserstofflösungsmittels, das in Kombination verwendet werden kann, umfassen n-Paraffine wie n-Pentan und n-Octan, Isoparaffine wie 2-Ethylhexan und Cycloparaffine wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan und Decalin. Wenn diese gesättigten Kohlenwasserstofflösungsmittel in Kombination mit Naphthalin verwendet werden, können diese gesättigten Kohlenwasserstofflösungsmittel alleine oder in Kombination verwendet werden.

Bei der Kristalltransformation in der Gegenwart von Naphthalin und dem obigen organischen Lösungsmittel ist die Menge an organischem Lösungsmittel pro 100 Gew. Teile Naphthalin bevorzugt 1000 Gew. Teile oder weniger, mehr bevorzugt 200 Gew. Teile oder weniger.

Amorphes TiOPc wird einer Kristalltransformation in eine beabsichtigte Kristallform in der Gegenwart dieses Lösungsmittels unterworfen. Die Temperatur für die Kristalltransformation ist bevorzugt 80 bis 95°C. Wenn die obige Temperatur niedriger als 80°C ist, ist es schwierig, die beabsichtigte Kristallform zu erhalten. Wenn sie 95°C übersteigt, kann die Umwandlung in eine  $\beta$ -Form stattfinden. Es ist daher bevorzugt, ein gesättigtes Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 80°C oder mehr zu verwenden. Für die Durchführung der Kristalltransformation muß der obige Temperaturbereich zu einem Zeitpunkt erreicht sein, wenn das amorphe TiOPc, Wasser und Naphthalin gemischt werden.

Bevorzugt wird die obige Kristalltransformation unter Rühren durchgeführt. Das Rühren kann durch ein Verfahren unter Verwendung eines Rührers, einer Kugelmühle, eines Farbkonditionierers, einer Sandmühle, eines Attritors, eines Dispersers oder Ultraschalldispersers durchgeführt werden, wobei das Rührverfahren nicht auf diese beschränkt ist, solange das Rühren durchgeführt werden kann. Die Zeitperiode, die für die Umwandlung erforderlich ist, ist bevorzugt 5 s bis 120 h, mehr bevorzugt 10 s bis 50 h, noch mehr bevorzugt 1 min bis 50 h.

In einigen Fällen kann ein Tensid zugegeben werden. Das Tensid kann irgendein Tensid sein, das aus kationischen, anionischen oder nicht-ionischen Tensiden ausgewählt ist. Die Tensidmenge pro 100 Gew. Teilen TiOPc ist bevorzugt 0,001 bis 50 Gew. Teile, mehr bevorzugt 0,5 bis 5 Gew. Teile.

Erfindungsgemäß wird die Absorptionsintensität wie folgt bestimmt. Eine Absorbans = 0 bei einer spezifischen Wellenlänge wird als Basislinie, und eine Höhe der Basislinie bis zu einem Peak als Absorptionsintensität genommen (vgl. Fig. 20). Ein Absorptionsintensitätsverhältnis wird durch  $I_{850}/I_{790}$  bestimmt, worin  $I_{850}$  eine Absorptionsintensität bei 850 nm und  $I_{790}$  eine Absorptionsintensität bei 790 nm ist.

Erfindungsgemäß ist das Absorptionsverhältnis  $I_{850}/I_{790}$  0,6, mehr bevorzugt zumindestens 0,8. Der Grund liegt darin, daß ein Halbleiterlaser, der als Lichtquelle verwendet wird, eine Oszillationswellenlänge von 780 bis 830 nm hat, so daß ein Fotorezeptor, der hierfür geeignet ist, eine Absorption in einem größeren Bereich von 760 bis 850 nm haben muß.

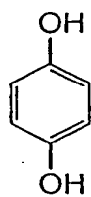
Der erfindungsgemäße elektrofotografische Rezeptor kann irgendeine Form haben. Zum Beispiel kann er ein Fotorezeptor sein, bei dem eine lichtempfindliche Schicht, umfassend ein Ladungserzeugungsmaterial, ein Ladungstransportmaterial und ein filmbildendes Bindemittelharz auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet wird. Weiterhin kann er ein Vielschicht-Fotorezeptor sein, bei dem eine Ladungserzeugungsschicht, umfassend ein Ladungserzeugungsmaterial und ein Bindemittelharz, und eine Ladungstransportschicht, umfassend ein Ladungstransportmaterial und ein Bindemittelharz, auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet werden. Die Ladungserzeugungsschicht kann eine Deckschicht sein, die Ladungstransportschicht kann ebenfalls eine Deckschicht sein. Weiterhin kann eine Unterschicht zwischen der empfindlichen Schichtoberfläche nach Bedarf gebildet sein. Bei dem Vielschichtfotorezeptor kann eine Zwischenschicht zwischen der Ladungserzeugungsschicht und der Ladungstransportschicht vorgesehen sein. Der Träger zur Herstellung des Fotorezeptors kann aus einer Metalltrommel, Metallplatte oder blattförmigen, trommelförmigen oder bandförmigen Träger aus Papier oder Kunststofffilm gebildet sein, der behandelt ist, so daß er eine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Als Ladungserzeugungsmaterial wird bei dem elektrofotografischen Fotorezeptor das TiOPc gemäß dieser Erfindung mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) für Röntgenstrahlen bei  $\text{CuK}\alpha$  1,541 Å von 9,5°, 13,5°, 14,2°, 18,0°, 24,0° und 27,2° verwendet.

Das neue TiOPc gemäß dieser Erfindung kann in Kombination mit anderen Ladungserzeugungsmaterialien verwendet werden. Das andere Ladungserzeugungsmaterial umfaßt einen Triphenylmethanfarbstoff, Xanthenfarbstoff, Acridinfarbstoff, Thiazinfarbstoff, Pyryliumfarbstoff, Azulenfarbstoff, Thiolyliumfarbstoff, Cyaninfarbstoff, Squaryliumfarbstoff, Pyrrolopyrrolfarbstoff, polycyclischen Chinonfarbstoff, Perylenfarbstoff, Perinonfarbstoff, Anthrachinonfarbstoff, Dioxadinfarbstoff, Azopigment und Phthalocyanine. Wenn die obigen anderen Ladungserzeugungsmaterialien in Kombination mit TiOPc verwendet werden, werden sie alleine oder in Kombination verwendet.

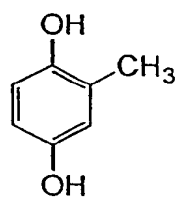
Bei dem elektrofotografischen Fotorezeptor kann die lichtempfindliche Schicht ein Additiv enthalten. Spezifische Beispiele des Additives mit der Formel (1) bis (6) umfassen Additive mit den Strukturen mit den folgenden Formeln (7) bis (46), obwohl das Additiv nicht auf diese beschränkt ist.

60

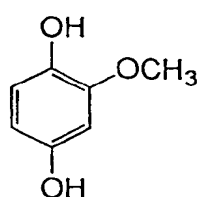
65



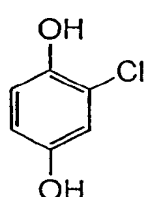
(7)



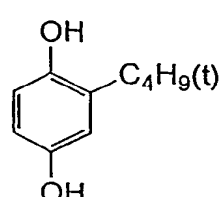
(8)



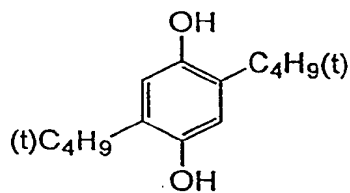
(9)



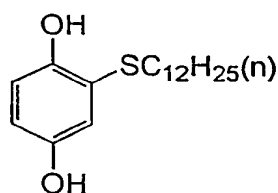
(10)



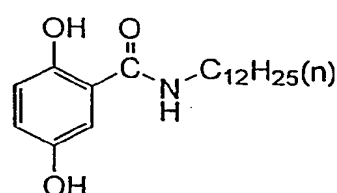
(11)



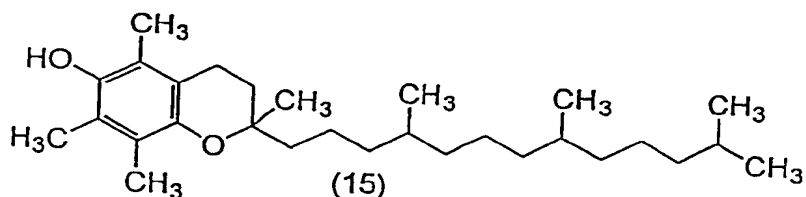
(12)



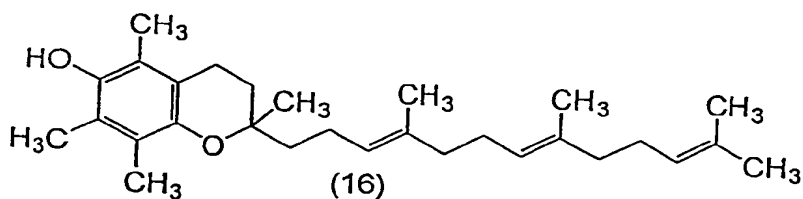
(13)



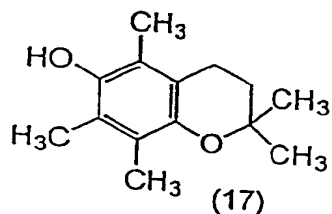
(14)



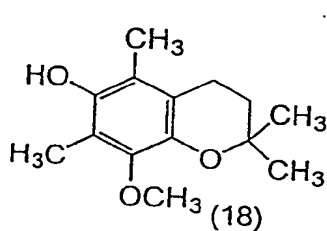
(15)



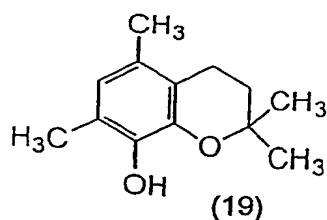
(16)



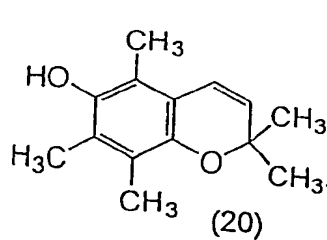
(17)



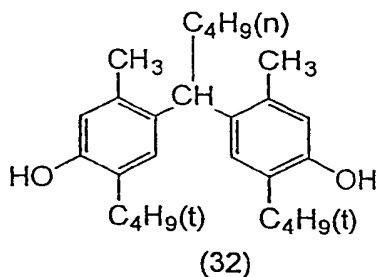
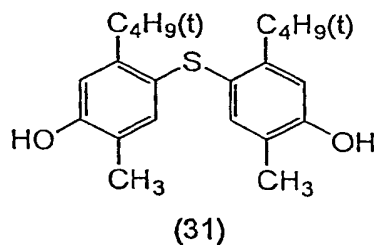
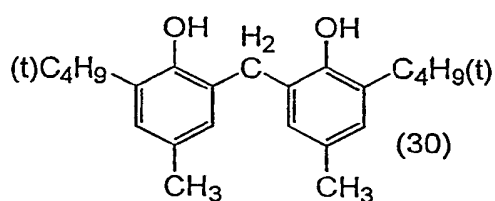
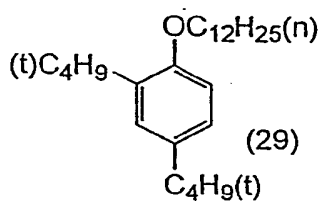
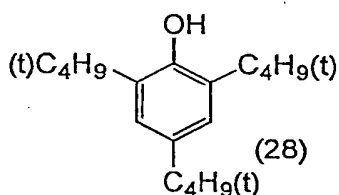
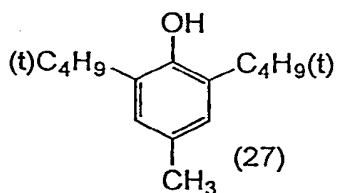
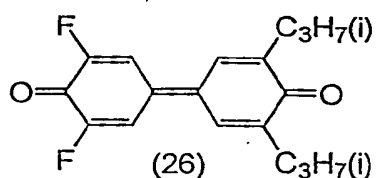
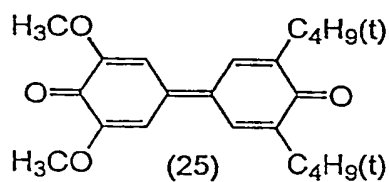
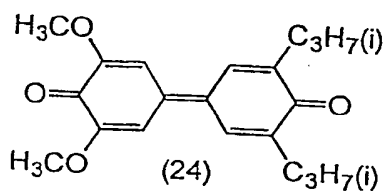
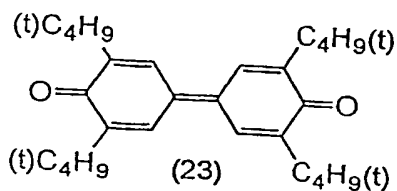
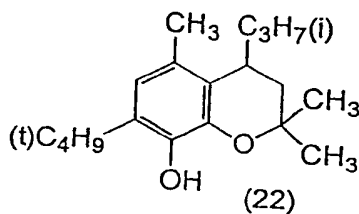
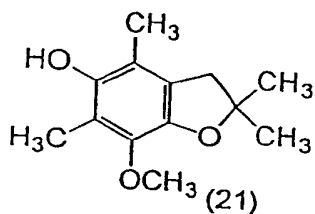
(18)



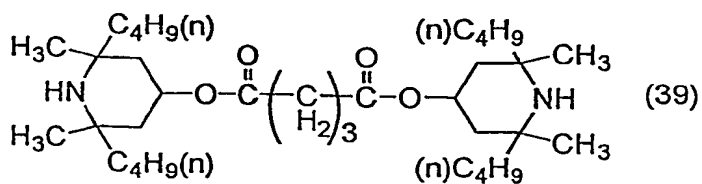
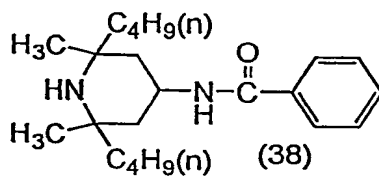
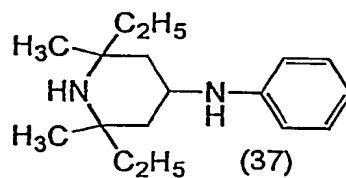
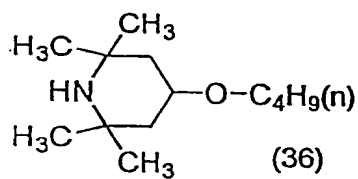
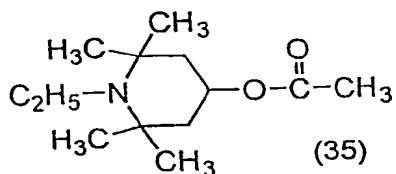
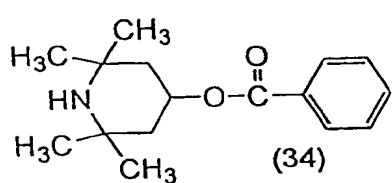
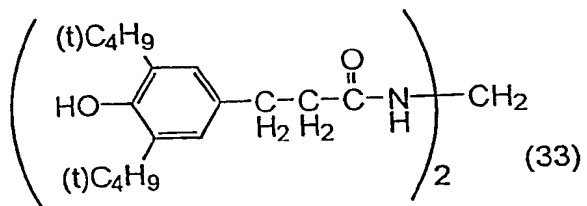
(19)

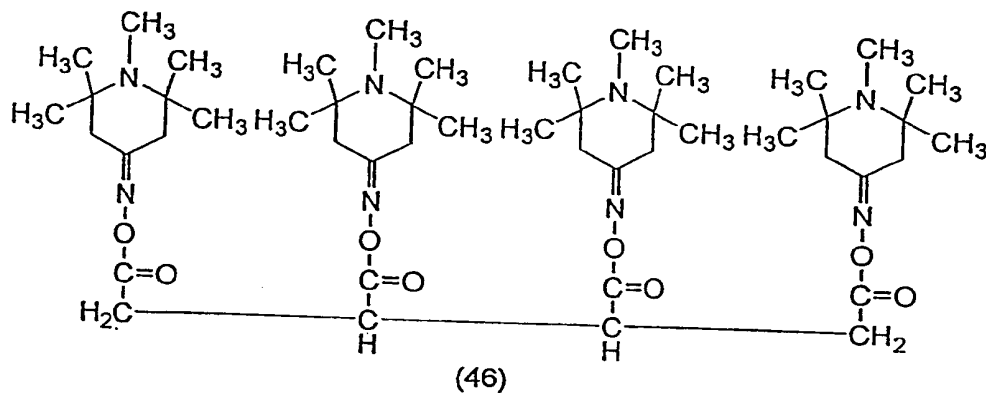
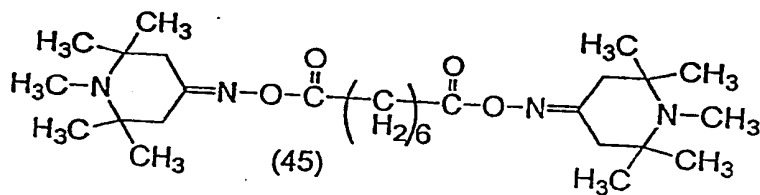
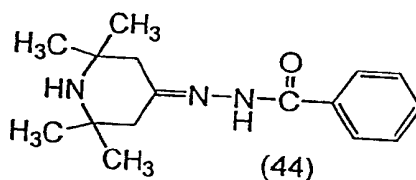
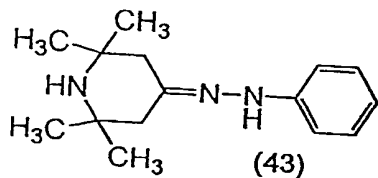
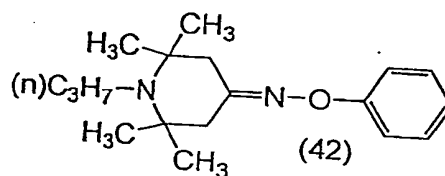
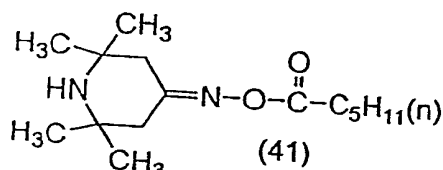
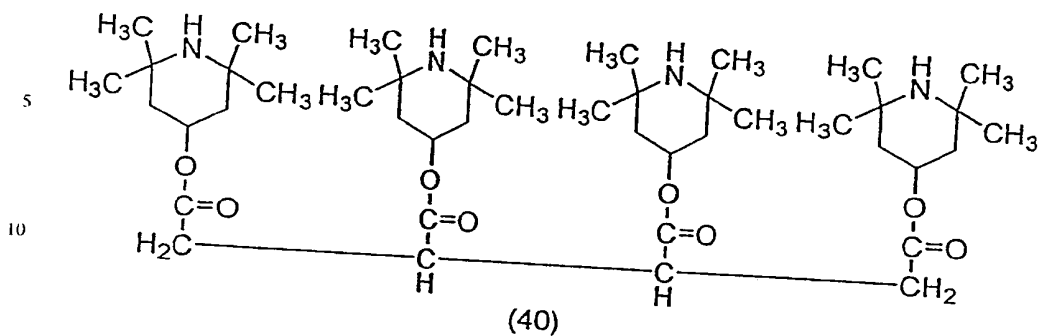


(20)









Das filmbildende Bindemittelharz, das zur Bildung der lichtempfindlichen Schicht des elektrofotografischen Fotorezeptors verwendet wird, umfaßt verschiedene Bindemittelharze in Abhängigkeit von dem Anwendungsgebiet des Foto-

rezeptors. Beispiele des filmbildenden Bindemittelharzes, das zur Bildung eines Fotorezeptors für eine Kopiermaschine verwendet wird, umfassen ein Polystyrolharz, Polyvinylacetalharz, Polysulfonharz, Polycarbonatharz, Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymerharz, Polyesterharz, Polyphenylenoxidharz, Polyallylharz, Alkydharz, Acrylharz, Methacrylharz, Phenoxyharz und Polyvinylchloridharz. Von diesen Harzen sind ein Polystyrolharz, Polyvinylacetalharz, Polycarbonatharz, Polyesterharz und Polyaryllatharz ausgezeichnet für die Eigenschaften des Fotorezeptors. Die obigen Harze können Homopolymere oder Copolymere sein und sie können alleine oder in Kombination verwendet werden.

Die Menge des Bindemittelharzes, bezogen auf TiOPc, ist bevorzugt 10 bis 500 Gew.-%, mehr bevorzugt 50 bis 150 Gew.-%. Wenn die Menge des Harzes zu groß ist, vermindert sich die Ladungserzeugungseffizienz, wenn sie zu gering ist, wird ein Problem bezüglich der Filmbildungsfähigkeit verursacht.

Einige Bindemittelharze haben eine schlechte mechanische Stärke wie Zugfestigkeit, Biegefestigkeit oder Kompressionsstärke. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften kann eine Substanz zur Verleihung einer Plastizität zugegeben werden. Spezifische Beispiele der Substanz zur Verleihung der Plastizität umfassen Phthalatester (z. B. DOP und DBP), Phosphatester (z. B. TCP und TOP), Cehacatester, Adipatester, Nitrilgummi und chlorierten Kohlenwasserstoff. Diese Substanzen können eine nachteilige Wirkung für die elektrofotografischen Eigenschaften haben, wenn sie in einer größeren Menge als erforderlich zugegeben werden. Die Menge dieser Substanz pro 100 Gew. Teilen des Bindemittelharzes liegt bevorzugt bei 20 Gew. Teilen oder weniger.

Weiterhin kann ein Antioxidans und ein Kräuselungsverhinderungsmittel als Additiv zur Bildung des Fotorezeptors und ein Nivellierungsmittel zur Verbesserung der Beschichtungsfähigkeit nach Bedarf zugegeben werden.

Das Ladungstransportmaterial zur Verwendung beim Fotorezeptor dieser Erfindung umfaßt ein Lochtransportmaterial und ein Elektronentransportmaterial. Beispiele des zuerst genannten umfassen Oxadiazole, offenbart in JP-B-34-5466, Triphenylmethane, offenbart in JP-B-45-555, Pyrazoline, offenbart in JP-B-52-4188, Hydrazone, offenbart in JP-B-55-42380, Oxadiazole, offenbart in JP-A-56-123544, Tetraarylbenzidine, offenbart in JP-A-54-58445 und Stilbene, offenbart in JP-A-58-65440 und JP-A-60-98437. Von diesen wird das Ladungstransportmaterial zur Verwendung bei dieser Erfindung insbesondere bevorzugt aus Hydrazonen, offenbart in JP-A-60-24553, JP-A-2-96767, JP-A-2-183260 und JP-A-2-226160 und Stilbenen ausgewählt, offenbart in JP-A-2-51162 und JP-A-3-75660. Die obigen Materialien können alleine oder in Kombination verwendet werden.

Beispiele des Elektronentransportmaterials umfassen Chloranil, Tetracyanoethylen, Tetracyanochinodimethan, 2,4,7-Trinitro-9-fluoren, 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluoren, 2,4,5,7-Tetranitroxanthon, 2,4,8-Trinitrothioxanthon, 1,3,7-Trinitrodibenzothiophen und 1,3,7-Trinitrodibenzothiophen-5,5-dioxid. Diese Elektronentransportmaterialien können alleine oder in Kombination verwendet werden.

Als Sensibilisator zur Intensivierung der Sensibilität erhöhenden Wirkung kann weiterhin ein Elektronenakzeptor hinzugegeben werden. Beispiele des Elektronenakzeptors umfassen Chinone wie 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, 1-Nitroanthrachinon, 1-Chlor-5-nitroanthrachinon, 2-Chloranthrachinon und Phenanthrenchinon, Aldehyde wie 4-Nitrobenzaldehyd, Ketone wie 9-Benzoylanthracen, Indandion, 3,5-Dinitrobenzophenon und 3,3',5,5'-Tetranitrobenzophenon, Säureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, 4-Chlornaphthalinsäureanhydrid, Cyanoverbindungen wie Tetraphthalalmalononitril, 9-Anthrylmethylidenmalononitril, 4-Nitrobenzalmalononitril und 4-(p-Nitrobenzoyloxy)benzalmalononitril und Phthalide wie 3-Benzalphthalid, 3-( $\alpha$ -Cyano-p-nitrobenzal)phthalid und 3-(a-Cyano-p-nitrobenzal)-4,5,6,7-tetrachlorphthalid.

Die Menge des obigen Bindemittels, das in der Ladungstransportschicht enthalten ist, bezogen auf 1 Gew. Teil des Ladungstransportmaterials, ist bevorzugt 0,001 bis 20 Gew. Teile, mehr bevorzugt 0,01 bis 5 Gew. Teile. Wenn die Menge des Bindemittels zu groß ist, vermindert sich die Empfindlichkeit. Wenn die Menge des Bindemittels zu klein ist, kann die Stabilität bei der wiederholten Verwendung vermindert sein, oder eine Beschichtung kann mangelhaft sein.

Der elektrofotografische Rezeptor kann durch Auflösen oder Dispergieren der obigen verschiedenen Substanzen, die in Abhängigkeit von der Form des Fotorezeptors ausgewählt werden, in einem Lösungsmittel, zur Herstellung einer Beschichtungslösung, Auftragen der Beschichtungslösung auf den oben erläuterten elektrisch leitenden Träger und Trocknen einer gebildeten Beschichtung hergestellt werden. Das Lösungsmittel, das zur Herstellung der Beschichtungslösung geeignet ist, umfaßt Wasser, Alkohol-Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol, Ketonlösungsmittel wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon, Esterlösungsmittel wie Ethylformiat, Ethylacetat und n-Butylacetat, Etherlösungsmittel wie Diethylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxolan, Dioxan und Anisol, Amidlösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methyl-2-pyrrolidon, halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, Bromoform, Methyljodid, Dichlorethan, Trichlorethan, Trichlorethylen, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol und  $\alpha$ -Chlornaphthalin und Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wie n-Pentan, n-Hexan, n-Octan, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclohexadien, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol und Cumol. Von diesen sind Ketonlösungsmittel, Esterlösungsmittel, Etherlösungsmittel oder halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel bevorzugt. Diese Lösungsmittel werden alleine oder in Kombination verwendet.

Diese Erfindung wird nachfolgend detailliert unter Bezugnahme auf die Beispiele erläutert.

#### Synthesebeispiel 1

20,0 g Phthalodinitril wurden in 200 ml  $\alpha$ -Chlornaphthalin aufgelöst und unter Stickstoffatmosphäre 9,0 g Titanetetrachlorid tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde die resultierende Mischung unter Wärme bei 240°C gerührt. Nach 3 h wurde die Reaktion beendet und ausgefallene Kristalle durch Filtration gewonnen und vollständig mit  $\alpha$ -Chlornaphthalin und Methanol gewaschen, unter Erhalt von Dichlortitanylphthalocyanin. Das Dichlortitanylphthalocyanin und 150 ml konzentriertes wässriges Ammoniak wurden zusammen unter Wärme unter Rückfluß gehalten. Nach 1 h wurde die Reaktion beendet und ein Kristall durch Filtration gesammelt, unter Erhalt von 17,4 g TiOPc. Die erhaltenen Kristalle wurden bezüglich der Kristallform durch Messen mit Hilfe eines Röntgenbeugungsspektrums unter Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlen mit einem Röntgenbeugungsmeßgerät (RAD-C-System, hergestellt von Rigaku Denki K.K.).

Fig. 1 zeigt die Meßergebnisse

#### Meßbedingungen

- 5 Röntgenrohratmosphäre: CU
- Spannung: 40,0 KV
- Strom: 100,0 mA
- Startwinkel: 3,0°
- Beendigungswinkel: 40,0°
- 10 Stufenwinkel: 0,02°

#### Synthesebeispiel 2

- 3,0 g des bei Synthesebeispiel 1 erhaltenen TiOPc wurden graduell zu 30 ml konzentrierter Schwefelsäure, die auf ungefähr 2°C gekühlt war, gegeben und darin aufgelöst. Die resultierende Lösung wurde graduell in 300 ml kaltes Eiswasser gegossen, zum Ausfällen von Kristallen. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Wasser gewaschen, bis sie Neutralität zeigten, unter Erhalt von 2,7 g eines Kristalls. Fig. 2 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der Kristalle. Fig. 2 zeigt, daß der Kristall in einem amorphen Zustand vorlag, in dem ein Kristall nicht angeordnet ist.

#### Synthesebeispiel 3

- 1,0 g des bei Synthesebeispiel 2 erhaltenen amorphen TiOPc und 28,0 g Wasser wurden in einen 100 ml Kolben gegeben und unter Wärme bei 85°C gerührt. Nach 10 min wurden 2,0 g Naphthalin zugegeben und dann wurde die Mischung unter Wärme bei der obigen Temperatur gerührt. Nach 1 h wurde die Reaktion beendet, und die Reaktionsmischung konnte sich auf Raumtemperatur abkühlen. Ein Kristall wurde durch Filtration gesammelt und mit Methanol gewaschen, unter Erhalt von 0,9 g eines Kristalls. Der erhaltene Kristall wurde im Hinblick auf das Röntgenbeugungsspektrum und Infrarotabsorptionsspektrum einem FT-IR-Spektrometer (1760X, hergestellt von Perkin-Elmer Ltd.) gemessen. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse des Röntgenbeugungsspektrums, und Fig. 4 zeigt die Ergebnisse des Infrarotabsorptionsspektrums. Von Fig. 3 ist ersichtlich, daß der erhaltene Kristall kräftige Peaks aufwies, die sich vom Rauschen unterschieden, und zwar bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von 9,5°, 13,5°, 14,2°, 18,0°, 24,0° und 27,2°. Von Fig. 4 ist ersichtlich, daß die obige Kristallform einen starken Peak bei 733,5 cm<sup>-1</sup> aufwies.

#### Synthesebeispiel 4

- Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Erwärmungstemperatur bei Synthesebeispiel 3 von 85 auf 95°C geändert wurde. Als Ergebnis wurden 0,9 g eines Kristalls erhalten. Das Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform war gleich wie bei Fig. 3.

#### Synthesebeispiel 5

- Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g des Naphthalins durch eine Mischung aus 1,0 g Naphthalin und 1,0 g Octan ersetzt wurde. Als Ergebnis wurden 0,9 g eines Kristalls erhalten. Fig. 5 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß die erhaltene Kristallform gleich war wie bei Fig. 3.

#### Synthesebeispiel 6

- Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g Naphthalin durch eine Mischung aus 1,0 g Naphthalin mit 1,0 g Terpinolen ersetzt wurde. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. Fig. 6 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform. Es ist aus dieser Figur ersichtlich, daß die erhaltene Kristallform gleich war wie bei Fig. 3.

#### Synthesebeispiel 7

- Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g Naphthalin durch eine Mischung aus 1,0 g Naphthalin mit 1,0 g Cyclohexanon ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g eines Kristalls erhalten. Fig. 7 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform. Aus Fig. 7 ist ersichtlich, daß die erhaltene Kristallform gleich war wie bei Fig. 3.

#### Synthesebeispiel 8

- Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g Naphthalin durch eine Mischung aus 1,0 g Naphthalin mit 1,0 g Ethylcyclohexan ersetzt wurde. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. Fig. 8 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform. Aus Fig. 8 ist ersichtlich, daß die erhaltene Kristallform gleich war wie bei Fig. 3.

# DE 199 25 647 A 1

## Vergleichssynthesebeispiel 1

Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Erwärmungstemperatur bei Synthesebeispiel 3 von 85 auf 60°C gesenkt wurde. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. **Fig. 9** zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform.

5

## Vergleichssynthesebeispiel 2

Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Erwärmungstemperatur bei Synthesebeispiel 3 von 85 auf 97°C geändert wurde. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. **Fig. 10** zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform.

10

## Vergleichssynthesebeispiel 3

TiOPc wurde entsprechend dem Synthesebeispiel erhalten, das in JP-A-3-128973 beschrieben ist.

15

4,0 g des bei Synthesebeispiel 2 erhaltenen amorphen TiOPc und 100 ml Methanol wurden in einen 200 ml Kolben gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 14 h wurde das Rühren beendet und die Mischung filtriert, unter Erhalt von 3,9 g Kristalle. 2,0 g der erhaltenen Kristalle wurden zusammen mit 40 ml n-Butylether und 60 cm<sup>3</sup> Glaskugeln mit einem Farbkonditionierer (hergestellt von Red Devil Inc.) 8 h lang gemahlen. Die Glaskugeln und das Lösungsmittel wurden entfernt, unter Erhalt von 1,9 g Kristalle. Ein Röntgenbeugungsspektrum und ein Infrarotabsorptionsspektrum mit den erhaltenen Kristallen wurden aufgenommen. **Fig. 11** zeigt die Ergebnisse des Röntgenbeugungsspektrums und **Fig. 12** die Ergebnisse des Infrarotabsorptionsspektrums. Aus **Fig. 11** ist ersichtlich, daß die erhaltene Kristallform Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von 9,0°, 14,2°, 23,9° und 27,1° hatte. Aus **Fig. 12** ist ersichtlich, daß die obige Kristallform einen intensiven Peak bei 731,5 cm<sup>-1</sup> hatte.

20

25

## Vergleichssynthesebeispiel 4

TiOPc wurde entsprechend dem Synthesebeispiel erhalten, das in JP-A-63-20365 beschrieben ist.

Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g Naphthalin mit 2,0 g o-Dichlorbenzol ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g eines Kristalls erhalten. Ein Röntgenbeugungsspektrum und ein Infrarotabsorptionsspektrum wurden mit den erhaltenen Kristallen aufgenommen. **Fig. 13** zeigt die Ergebnisse des Röntgenbeugungsspektrums, während **Fig. 14** die Ergebnisse des Infrarotabsorptionsspektrums zeigt. Aus **Fig. 13** ist ersichtlich, daß die erhaltene Kristallform Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) von 9,5°, 9,7°, 11,7°, 15,0°, 23,5°, 24,1° und 27,3° hatte oder daß sie Peaks hatte, die bei den TiOPc dieser Erfindung nicht beobachtet werden. Weiterhin ist aus **Fig. 14** ersichtlich, daß die obige Kristallform einen intensiven Peak bei 731,0 cm<sup>-1</sup> hatte.

30

35

## Vergleichssynthesebeispiel 5

Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g des Naphthalins durch 2,0 g n-Octan ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g eines Kristalls erhalten. **Fig. 15** zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform.

40

## Vergleichssynthesebeispiel 6

Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g Naphthalin durch 2,0 g Terpinolen ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g eines Kristalls erhalten. **Fig. 16** zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform.

45

## Vergleichssynthesebeispiel 7

50

Die Kristalltransformation wurde auf gleiche Weise wie bei Synthesebeispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,0 g Naphthalin durch 2,0 g Cyclohexanon ersetzt wurden. Als Ergebnis wurden 0,9 g Kristalle erhalten. **Fig. 17** zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der erhaltenen Kristallform.

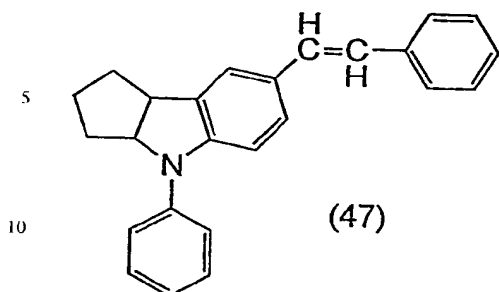
## Beispiel 1

55

1 Gew. Teil des bei Synthesebeispiel 3 erhaltenen TiOPc, 1 Gew. Teil eines Polyesterharzes (Vylon 220, hergestellt von Toyobo Co., Ltd.) und 100 Gew. Teile Methylethylketon wurden zusammen mit Glasperlen mit einem Farbkonditionierer gemahlen. Die resultierende Dispersion wurde mit einem Applikator auf ein mit Aluminium niedergeschlagenen Polyester aufgetragen, zur Bildung einer Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von ungefähr 0,2 µm. Dann wurde eine Verbindung mit der Formel (47)

60

65



mit Polyaryllatharz (U-Polymer, hergestellt von Unitika, Ltd.) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vermischt und Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet, zur Herstellung einer Lösung aus 10 Gew.-% der Mischung in Dichlorethan. Die Lösung wurde auf die obige Ladungserzeugungsschicht mit einem automatischen Filmapplicator (Nr. 542AB, Yasuda Seiki Seisakusho Ltd.) aufgetragen, zur Erzeugung einer Ladungstransportschicht mit einer Dicke von 20 µm.

Der hergestellte Doppelschicht-Fotorezeptor wurde bezüglich der elektrofotografischen Eigenschaften mit einem elektrostatischen Papieranalysator (EPA-8200, hergestellt von Kawaguchi Electric Mfg. Co., Ltd.) ausgewertet.

#### Meßbedingungen

Auferlegte Spannung – 4,7 kV, statisch Nr. 3 (Drehgeschwindigkeit des Drehtisches: 10 m/min)

Als Ergebnis zeigte der Fotorezeptor ein Ladungspotential (VO) von –750 V und eine Halbzerfallsbelichtung (E 1/2) von 0,49 lux · s oder deutliche Hochempfindlichkeitswerte und zeigte einen Dunkelzerfall (DD) von 96%.

Weiterhin wurde der Fotorezeptor bezüglich der Eigenschaften bei der wiederholten Verwendung ausgewertet, wobei ein Zyklus der Verwendung aus dem Laden und Löschen bestand (Löschlampe: Bestrahlung mit 40 lux weißer Lampe für 1 s). Eine Änderung des Ladungspotentials beim 1000. Zyklus wurde bestimmt. Der erste Zyklus zeigte ein Ladungspotential (VO) von –750 V, und der 1000. Zyklus ein Ladungspotential (VO) von –730 V, so daß nahezu keine Verminderung des Potentials bei wiederholter Verwendung gefunden wurde oder daß der Fotorezeptor stabile Eigenschaften zeigte. Weiterhin zeigte der erste Zyklus eine halbe Zerfallsbelichtung (E 1/2) von 0,49 lux · s und der 1000. Zyklus eine Zerfallsbelichtung (E 1/2) von 0,49 lux · s, so daß der Fotorezeptor keine Änderung zeigte und ausgezeichnete Eigenschaften aufwies.

#### Beispiele 2 bis 8

Ein Fotorezeptor wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das bei Synthesebeispiel 3 erhaltene TiOPc durch TiOPc gemäß dem Synthesebeispiel ersetzt wurde, das in Tabelle 1 gezeigt ist. Tabelle 1 zeigt ebenfalls die elektrofotografischen Eigenschaften davon.

Tabelle 1

Bsp.	Synth. Bsp.	Erster Zyklus			1000. Zyklus	
		VO (V)	E 1/2*	DD	VO (V)	E 1/2*
2	4	–760	0,50	96	–740	0,50
3	5	–745	0,49	95	–725	0,49
4	6	–750	0,48	96	–730	0,48
5	7	–720	0,49	95	–700	0,49
6	8	–740	0,40	95	–730	0,40

\*: lux · s

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 7

Ein Fotorezeptor wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das bei Synthesebeispiel 3 erhaltene TiOPc durch TiOPc ersetzt wurde, das durch die Vergleichssynthesebeispiele erhalten wurde, wie in Tabelle 2 gezeigt ist. Tabelle 2 zeigt ebenfalls die elektrofotografischen Eigenschaften davon.

Tabelle 2

Vgl. Bsp.	Vgl. Synth. Bsp.	Erster Zyklus			1000-ter Zyklus		
		VO (V)	E 1/2*	DD	VO (V)	E 1/2*	
1	1	-700	0,84	88	-640	1,06	10
2	2	-780	1,12	94	-530	1,40	
3	3	-440	0,84	78	-400	0,92	
4	4	-680	0,60	90	-565	0,91	15
5	5	-505	0,73	73	-470	1,10	
6	6	-560	0,72	74	-520	0,96	
7	7	-600	0,80	71	-530	1,20	20

\*: lux · s

Tabelle 2 zeigt folgendes. Der Fotorezeptor, der TiOPc verwendet, das bei einer geringen Kristalltransformationstemperatur erhalten wurde (TiOPc, erhalten bei 60°C, Vergleichsbeispiel 1) oder das TiOPc, das bei einer hohen Kristalltransformationstemperatur erhalten wurde (TiOPc, erhalten bei 97°C, Vergleichsbeispiel 2) zeigt eine Verminderung der Empfindlichkeit und eine deutlich verminderte Stabilität bei der wiederholten Verwendung, weil keine beabsichtigte Kristallform erhalten werden kann. Weiterhin zeigte das bei Vergleichssynthesebeispiel 3 erhaltene TiOPc ein geringes Ladungspotential und einen schlechten Dunkelzerfallswert. TiOPc, erhalten gemäß Vergleichssynthesebeispiel 4, zeigte eine verhältnismäßig gute Empfindlichkeit, während es bei der wiederholten Verwendung zerstört wurde. Die TiOPc, die bei den Vergleichssynthesebeispielen 5 bis 7 erhalten wurden, waren bezüglich allen Eigenschaften in Vergleich zu denen von TiOPc dieser Erfindung schlecht.

## Beispiel 7

1 Gew. Teil TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 3, 1 Gew. Teil eines Butyralharzes (S-LEC MB-S, hergestellt von Sekisui Chemical Co., Ltd.) und 100 Gew. Teile Cyclohexanon wurden zusammen mit Glasperlen mit einem Farbkonditionierer 1 h dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde auf ein transparentes Glassubstrat aufgetragen und getrocknet. Mit der so erhaltenen Probe wurde ein Absorptionsspektrum mit einem UV-VIS-NIR-Aufzeichnungsspektrophotometer aufgezeichnet (UV-3100, hergestellt von Shimadzu Co.). Fig. 18 zeigt die Meßergebnisse.

## Vergleichsbeispiele 8 und 9

Eine Probe wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das TiOPc, erhalten gemäß Synthesebeispiel 3, durch das TiOPc, erhalten gemäß den Vergleichssynthesebeispielen 3 oder 4, ersetzt wurde. Mit den Proben wurden die Absorptionsintensitäten auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 gemessen, und Fig. 18 zeigt die Ergebnisse.

Aus Fig. 18 ist ersichtlich, daß das in Synthesebeispiel 3 erhaltene TiOPc eine Absorption in einem Wellenlängenbereich einschließlich einem längeren Wellenlängenbereich als die bei den Vergleichssynthesebeispielen 3 und 4 erhaltenen TiOPc hatte. Tabelle 3 zeigt die Intensitätsverhältnisse (Absorptionsintensität bei 850 nm/Absorptionsintensität bei 790 nm), erhalten auf der Grundlage der Fig. 18.

Tabelle 3

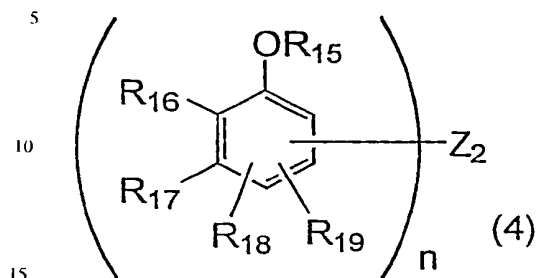
TiOPc	Intensitäts- verhältnis	
TiOPc erhalten gem. Synthesebeispiel 3	0,962	
TiOPc erhalten gem. Vergleichssynthesebeispiel 3	0,16	
TiOPc erhalten gem. Vergleichssynthesebeispiel 4	0,469	

Tabelle 3 zeigt, daß das erfindungsgemäße TiOPc eine ziemlich hohe Absorptionsintensität bei 850 nm im Vergleich zu den bei den Vergleichssynthesebeispielen 3 und 4 erhaltenen TiOPc aufweist.

## Beispiel 8

1 Gew. Teil des TiOPc, erhalten bei Synthesebeispiel 3, 1 Gew. Teil eines Butyralharzes (ESLEC BM-S, hergestellt von Sekisui Chemical Co., Ltd.) und 100 Gew. Teile Cyclohexanon wurden zusammen mit Glaskugeln mit einem Farbkondi-

tionierer 1 h dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde auf einen mit Aluminium niedergeschlagenen Polyester mit einem Applikator aufgetragen, unter Bildung einer Ladungserzeugungsschicht und einer Dicke von ungefähr 0,2 µm. Eine Verbindung mit der Formel (4)



wurde mit einem Polyarylattharz (U-Polymer, hergestellt von Unitika, Ltd.) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vermischt, und Dichlorethan wurde als Lösungsmittel zur Herstellung einer Lösung mit 10 Gew.-% der Mischung in Dichlorethan verwendet. Die Lösung wurde auf die obige Ladungserzeugungsschicht mit einem Applikator zur Bildung einer Ladungstransportschicht mit einer Dicke von 20 µm aufgetragen.

#### Vergleichsbeispiele 10 und 11

Ein Fotorezeptor wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das bei Synthesebeispiel 3 erhaltene TiOPc durch das bei den Vergleichssynthesebeispielen 3 bzw. 4 erhaltene TiOPc ersetzt wurde. Die erhaltenen Vielschicht-Fotorezeptoren wurden bezüglich der elektrofotografischen Eigenschaften mit einer elektrostatischen Testvorrichtung (Synthia-90, hergestellt von Gentec Co., Ltd.) ausgewertet.

#### Messbedingungen

aufgelegte Spannung -6 kV

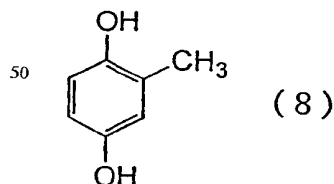
Belichtung 2 µW/cm<sup>2</sup>

Verfahrensgeschwindigkeit 190 mm/s

Die spektralen Empfindlichkeiten der Fotorezeptoren, erhalten bei Beispiel 8 und den Vergleichsbeispielen 10 und 11, wurden gemessen, und Fig. 19 zeigt die Ergebnisse. Aus Fig. 19 ist ersichtlich, daß das TiOPc dieser Erfindung eine hohe Empfindlichkeit im Vergleich zu den TiOPc gemäß den Vergleichssynthesebeispielen 3 und 4 aufweist. Darüber hinaus entfaltet das erfindungsgemäße TiOPc eine deutlich hohe Empfindlichkeit bis zu 850 nm und ist daher für einen Halbleiteleraser mit einer Oszillationswellenlänge von 830 nm vollständig anwendbar. Im Gegensatz dazu ist ebenfalls ersichtlich, daß die bei den Vergleichssynthesebeispielen 3 und 4 erhaltenen TiOPc eine starke Verminderung der Empfindlichkeit in einem Wellenlängenbereich von 825 nm bis zu einer längeren Wellenlänge verursachen.

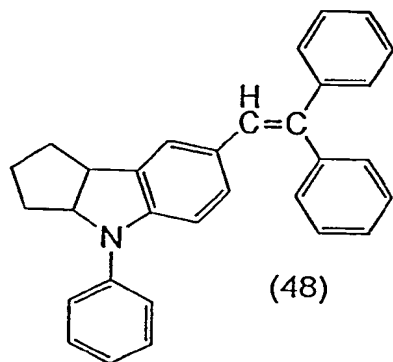
#### Beispiel 9

100 Gew.Teile des bei Synthesebeispiel 3 erhaltenen TiOPc, 100 Gew.Teile eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerharzes (Solbin-CN, hergestellt von Nisshin Chemical Industry Co., Ltd.), 30 Gew.Teile einer Verbindung mit der Formel (8)



und 10000 Gew.Teile Methylisobutylketon wurden zusammen mit Glaskugeln mit einem Farbkonditionierer 1 h dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde auf einen mit Aluminium niedergeschlagenen Polyester mit einem Applikator aufgetragen, unter Bildung einer Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von ungefähr 0,2 µm. Eine Verbindung mit der Formel (48)





und ein Polycarbonatharz (PCZ-400, zugeführt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vermischt und Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet, zur Herstellung einer Lösung aus 10 Gew.-% der Mischung in Dichlorethan. Die Lösung wurde auf die obige Ladungserzeugungsschicht mit einem Applikator aufgetragen, unter Bildung einer Ladungstransportschicht mit einer Dicke von 25 µm.

Der obige Vielschichtfotorezeptor wurde in eine elektrostatische Testvorrichtung (Synthia-90, hergestellt von Gentec Co., Ltd.) gegeben und mit ihm wurden 10000 Zyklen Verfahren, einschließlich Laden, Belichten und Löschen bei jedem Zyklus, durchgeführt. Dann konnte der Fotorezeptor 1 h stehen und wurde geladen und gelöscht und das Ladungspotential in der ersten Rotation und ein Ladungspotential in der zweiten Rotation wurden bei dem Fotorezeptor gemessen. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse. Weiterhin wurde der Fotorezeptor in eine Kopiermaschine mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 190 mm/s und die ein Inversionsentwicklungsverfahren anwendet, gegeben, zum Kopieren in einer ersten Rotation des Fotorezeptors, und ein leeres Bild wurde kopiert. Tabelle 4 zeigt das Aussehen der erhaltenen Bildkopie.

#### Beispiele 10-14

Fotorezeptoren wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 9 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die durch die Formel (8) gezeigte Verbindung durch die Verbindungen, die in Tabelle 4 gezeigt sind, ersetzt wurden. Die Fotorezeptoren wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 9 ausgewertet, und Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4

Bsp.	Verb. der Formel	Ladungspotential (V) nach 1 h		Aussehen der Bildkopie
		Stehenlassen		
		1. Zyklus	2. Zyklus	
9	(8)	-615	-619	ausgezeichn.
10	(17)	-630	-633	ausgezeichn.
11	(24)	-624	-627	ausgezeichn.
12	(32)	-621	-625	einige schwarze Punkte
13	(38)	-620	-624	ausgezeichn.
14	(45)	-623	-628	einige schwarze Punkte

#### Vergleichsbeispiele 12 bis 17

Fotorezeptoren wurden auf gleiche Weise wie bei den Beispielen 9 bis 14 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das in Synthesbeispiel 3 erhaltene TiOPc durch das bei Vergleichssynthesbeispiel 3 erhaltene TiOPc ersetzt wurde.

Die Fotorezeptoren wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 9 ausgewertet und Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 5

Vgl.Bsp.	Ladungspotential (V)		Aussehen der Bildkopie
	nach 1 h Stehenlassen		
	1. Zyklus	2. Zyklus	
5			
12	-424	-538	Schleierbildung und
10			viele feine schwarze
			Punkte
13	-407	-527	Schleierbildung und
15			viele feine schwarze
			Punkte
14	-416	-524	Schleierbildung und
20			viele feine schwarze
			Punkte
15	-422	-541	Schleierbildung und
25			viele feine schwarze
			Punkte
16	-412	-533	Schleierbildung und
30			viele feine schwarze
			Punkte
17	-408	-537	Schleierbildung und
35			viele feine schwarze
			Punkte

In den Vergleichsbeispielen 12 bis 17 sind die Fotorezeptoren, die das TiOPc gemäß Vergleichssynthesebeispiel 17 enthalten, schlecht bezüglich der Ladungsfähigkeit in einem ersten Zyklus nach der wiederholten Verwendung und verursachen Bilddefekte wie eine Verminderung des Kontrastes bei der Bildkopie und das Auftreten einer Schleierbildung. Im Gegensatz dazu ist, wenn das TiOPc gemäß dieser Erfindung als Ladungserzeugungsschicht verwendet wird, die Ladungsfähigkeit in einem ersten Zyklus ausgezeichnet, und es treten keine Kopiermängel auf.

## Beispiel 15

5 Gew.Teile des bei Synthesebeispiel 3 erhaltenen TiOPc und 100 Gew.Teile Tetrahydrofuran wurden zusammen mit Zirkonkakugeln mit einer Kugelmühle dispergiert, zur Herstellung einer Dispersion. Nach 24 h wurden 50 Gew.Teile einer Verbindung der Formel (48), die oben gezeigt ist, ein Polycarbonatharz (PCZ-200, hergestellt von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) und 700 Gew.Teile Tetrahydrofuran zu der Dispersion gegeben und die Mischung weiterhin mit einer Kugelmühle 30 min lang dispergiert. Dann wurde die resultierende Dispersion auf einen mit Aluminium niedergeschlagenen Polyester mit einem Applikator aufgetragen, zur Bildung einer lichtempfindlichen Schicht mit einer Dicke von ungefähr 15 µm. Die elektrofotografischen eigenschaften des erhaltenen Einzelschichtfotorezeptor wurden wie bei Beispiel 1 ausgewertet, mit der Ausnahme, daß die auferlegte Spannung auf +5 kV geändert wurde. Der Fotorezeptor zeigte ausgezeichnete Eigenschaften, d. h. ein Ladungspotential (V0) von +440 V im ersten Zyklus, eine Halbzerfallsbelichtung (E 1/2) von 0,60 lux · s, eine Ladungsspannung (V0) von +420 V nach 1000 Zyklen bei der wiederholten Verwendung und eine Halbzerfallsbelichtung (E 1/2) von 0,60 lux · s nach 1000 Zyklen wiederholter Verwendung. Wie aufgrund der obigen Erläuterungen ersichtlich ist, erfordert das erfindungsgemäße TiOPc überhaupt nicht die Verwendung einer Halogensubstanz bei der Herstellung davon. Wenn das erfindungsgemäße TiOPc verwendet wird, kann ein elektrofotografischer Fotorezeptor mit ausgezeichneten Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden.

## Patentansprüche

1. Oxytitanphthalocyanin mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) für Röntgenstrahlen bei  $\text{CuK}\alpha$  1,541 Å von  $9,5^\circ$ ,  $13,5^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $24,0^\circ$  und  $27,2^\circ$ .
2. Oxytitanphthalocyanin mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) für Röntgenstrahlen bei  $\text{CuK}\alpha$  1,541 Å von  $9,5^\circ$ ,  $13,5^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $24,0^\circ$  und  $27,2^\circ$  und mit einem intensiven Peak bei  $734 \text{ cm}^{-1}$  als Absorptionspeak ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) in einem Infrarotabsorptionsspektrum.

3. Oxytitanphthalocyanin mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) für Röntgenstrahlen bei  $\text{CuK}\alpha$  1,541 Å von  $9,5^\circ$ ,  $13,5^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $24,0^\circ$  und  $27,2^\circ$  und mit einem Absorptionsintensitätsverhältnis von wenigstens 0,6, wobei das Absorptionsintensitätsverhältnis das Verhältnis der Absorptionsintensität bei 850 nm zu der Absorptionsintensität bei 790 nm ist.

4. Verfahren zur Erzeugung eines Oxytitanphthalocyanins, umfassend das Behandeln eines amorphen Oxytitanphthalocyanins bei einer Temperatur im Bereich von  $80$  bis  $95^\circ\text{C}$  in einem Lösungsmittel, umfassend zumindest Wasser und Naphthalin, zum Umwandeln des amorphen Oxytitanphthalocyanins in eine Kristallform mit Peaks bei Bragg Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) für Röntgenstrahlen bei  $\text{CuK}\alpha$  1,541 Å von  $9,5^\circ$ ,  $13,5^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $24,0^\circ$  und  $27,2^\circ$ .

5. Verfahren zur Herstellung eines Oxytitanphthalocyanins, umfassend das Behandeln eines amorphen Oxytitanphthalocyanins bei einer Temperatur im Bereich von  $80$  bis  $95^\circ\text{C}$  in einem Lösungsmittel, umfassend zumindest Wasser, Naphthalin und ein gesättigtes Kohlenwasserstofflösungsmittel, zum Umwandeln des amorphen Oxytitanphthalocyanins in eine Kristallform mit Peaks bei Bragg-Winkeln ( $2\theta \pm 0,2^\circ$ ) für Röntgenstrahlen bei  $\text{CuK}\alpha$  1,541 Å von  $9,5^\circ$ ,  $13,5^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $24,0^\circ$  und  $27,2^\circ$ .

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, worin das Wasser und das amorphe Oxytitanphthalocyanin bei einer Temperatur im Bereich von  $80$  bis  $95^\circ\text{C}$  erwärmt und dann das Naphthalin oder das Naphthalin und das gesättigte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel zugegeben werden.

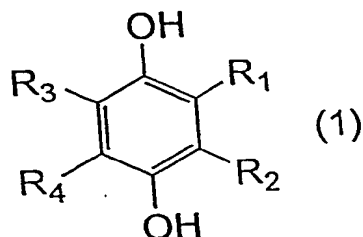
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, worin das gesättigte Kohlenwasserstofflösungsmittel einen Siedepunkt von wenigstens  $80^\circ\text{C}$  hat.

8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, worin das gesättigte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel eine zyklische Struktur im Molekül aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, worin das verwendete, amorphe Oxytitanphthalocyanin ein Produkt ist, das durch Herstellen einer Lösung oder Aufschlämmung aus Oxytitanphthalocyanin in konzentrierter Schwefelsäure und anschließendes Verdünnen der Lösung oder der Aufschlämmung mit einer Lösung, die Wasser enthält, verdünnt wird, zum Ausfällen eines Kristalles erhalten ist.

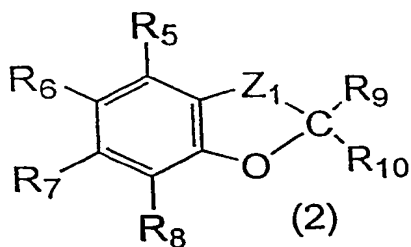
10. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält, das auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist.

11. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und eine Verbindung mit der folgenden Formel (1) enthält, die auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist.



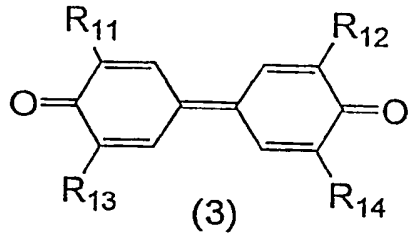
worin jedes von  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylthio, Carbamoyl, Nitro oder Carboxyl ist.

12. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und eine Verbindung mit der folgenden Formel (2) enthält, die auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist.



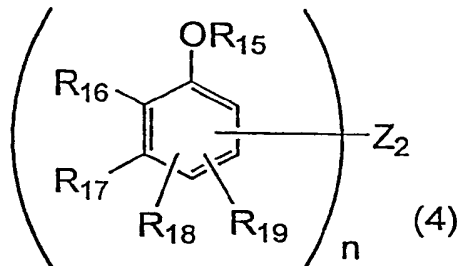
worin jedes von  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder Alkoxy ist, vorausgesetzt, daß zumindest eines von  $R_5$  bis  $R_8$  Hydroxyl ist, worin jedes von  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl ist und  $Z_1$  eine Atomgruppe ist, die zur Bildung einer 2H-Chromenstruktur, Chromanstruktur oder Dihydrobenzofuranstruktur zusammen mit einem Benzolring in der Formel erforderlich ist, vorausgesetzt, daß die Atomgruppe weiterhin einen oder mehrere Substituenten enthalten kann.

13. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und eine Verbindung mit der folgenden Formel (3) enthält, die auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist.



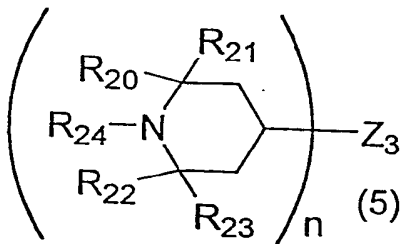
worin jedes von  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  unabhängig Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist.

14. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und eine Verbindung mit der folgenden Formel (4) enthält, die auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist,



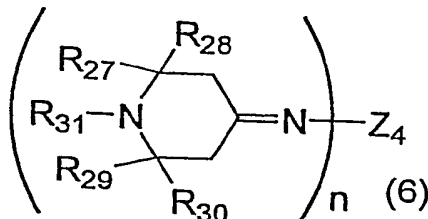
worin  $R_{15}$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist,  $R_{16}$  Alkyl ist, jedes von  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  und  $R_{19}$  unabhängig Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt, daß dann, wenn  $n$  1 ist,  $Z_2$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist und daß dann, wenn  $n$  2 oder mehr ist,  $Z_2$  Alkylen, Arylen oder Sulfid ist.

15. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und eine Verbindung mit der folgenden Formel (5) enthält, die auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist,



worin jedes von  $R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$  und  $R_{23}$  unabhängig Alkyl ist,  $R_{24}$  Wasserstoff oder Alkyl ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt, daß dann, wenn  $n$  1 ist,  $Z_3$  Acyloxy, Aroyloxy, Alkoxy, Aryloxy oder  $NR_{25}R_{26}$  ist, worin jedes von  $R_{25}$  und  $R_{26}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkyl, Acyl, Aroyl oder Arylsulfonyl ist, und daß dann, wenn  $n$  2 oder mehr ist,  $Z_3$  eine Bindungsgruppe ist, die zwei oder mehrere Acyloxy- oder Aroyloxygruppen enthält.

16. Elektrofotografischer Fotorezeptor, umfassend eine lichtempfindliche Schicht, die das Oxytitanphthalocyanin nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und eine Verbindung mit der folgenden Formel (6) enthält, die auf einem elektrisch leitenden Träger gebildet ist,



worin jedes von  $R_{27}$ ,  $R_{28}$ ,  $R_{29}$  und  $R_{30}$  unabhängig Alkyl ist,  $R_{31}$  Wasserstoff oder Alkyl ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt, daß dann, wenn  $n$  1 ist,  $Z_4$  Acyloxy, Aroyloxy, Alkoxy oder  $NR_{32}R_{33}$  ist, worin jedes von  $R_{32}$  und  $R_{33}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkyl, Acyl, Aroyl oder Arylsulfonyl ist, und daß dann, wenn  $n$  2 oder

# DE 199 25 647 A 1

mehr ist, Z<sub>4</sub> eine Bindungsgruppe ist, die zwei oder mehrere Acyloxy- oder Acryloxygruppen enthält.

Hierzu 20 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

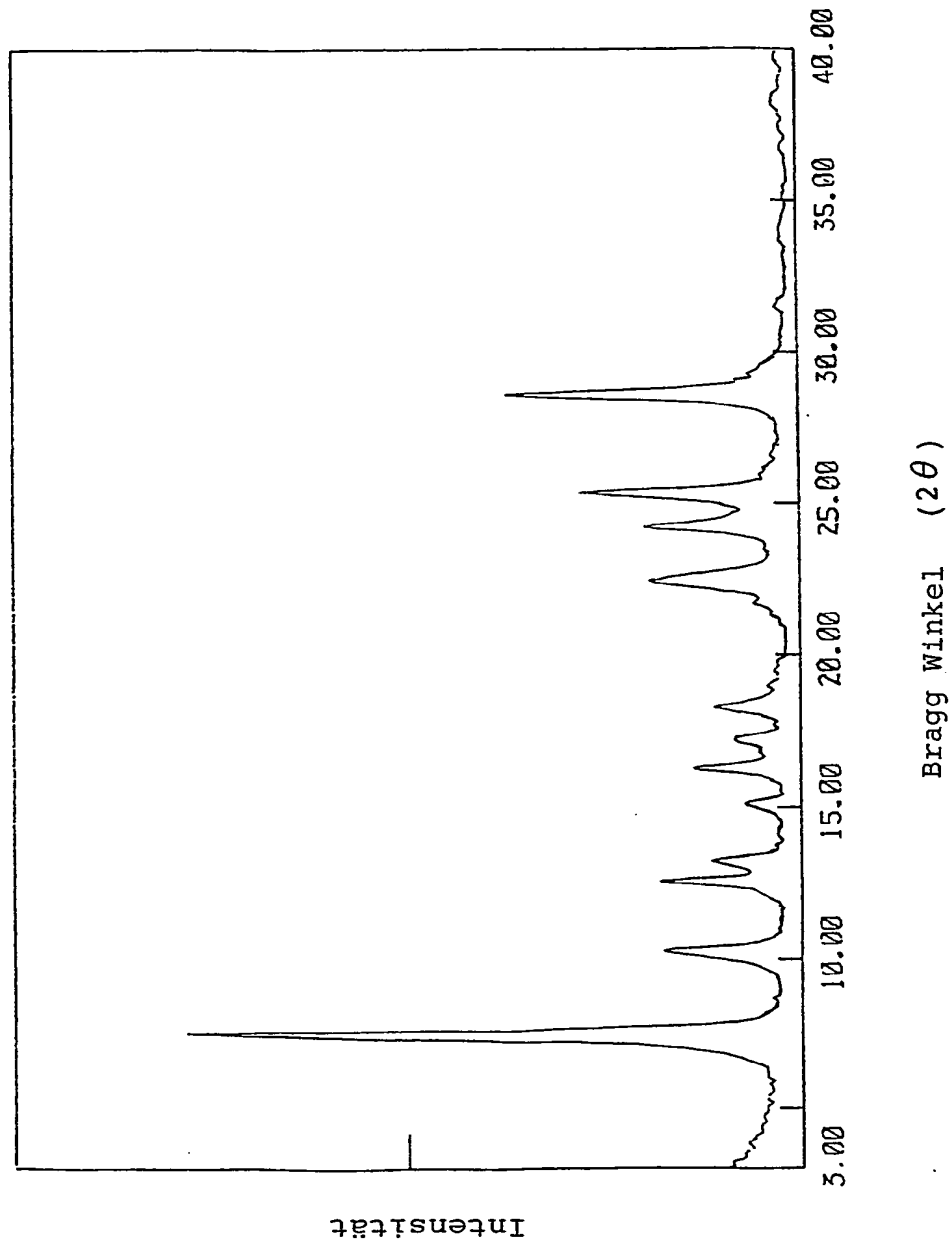
55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1



Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

**DE 199 25 647 A1**  
**C 09 B 23/00**  
9. Dezember 1999

Fig. 2

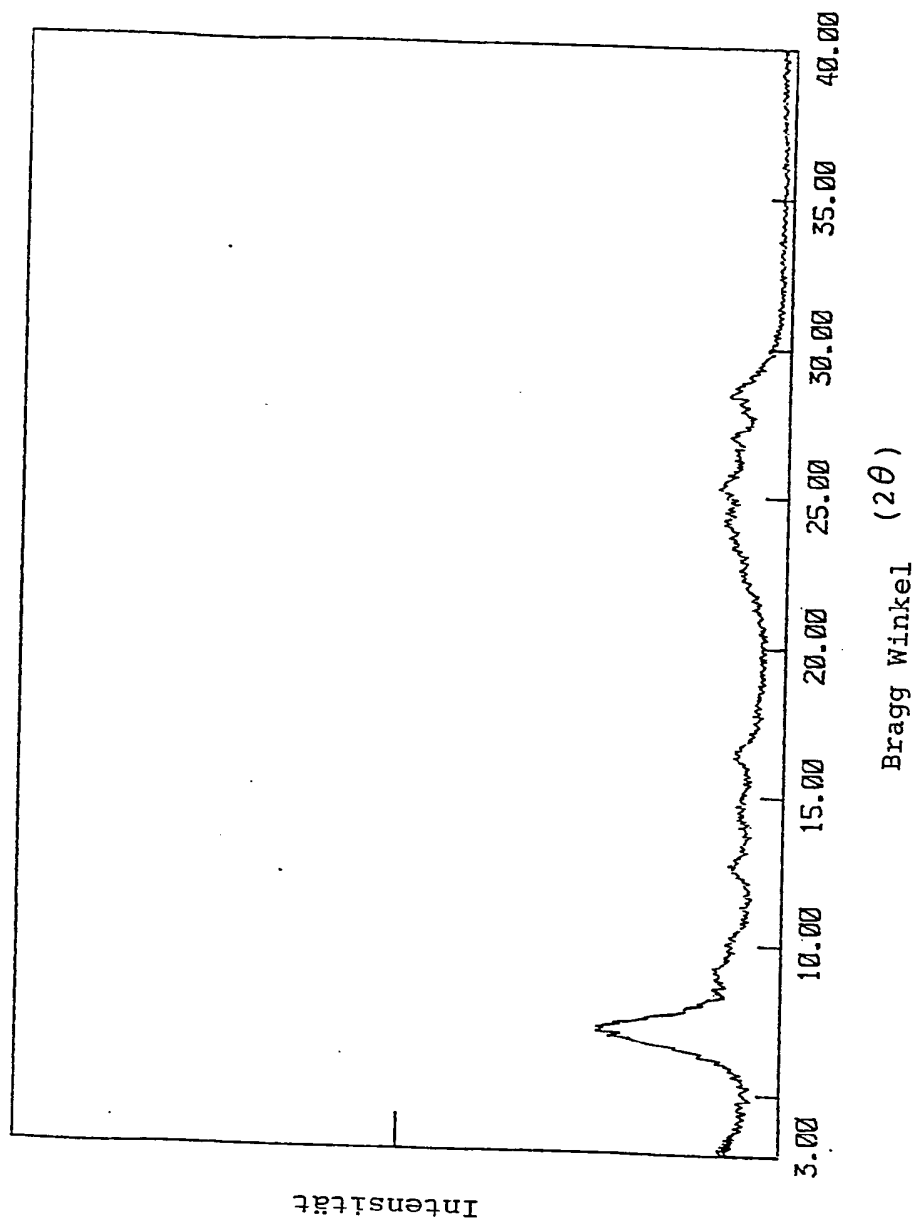
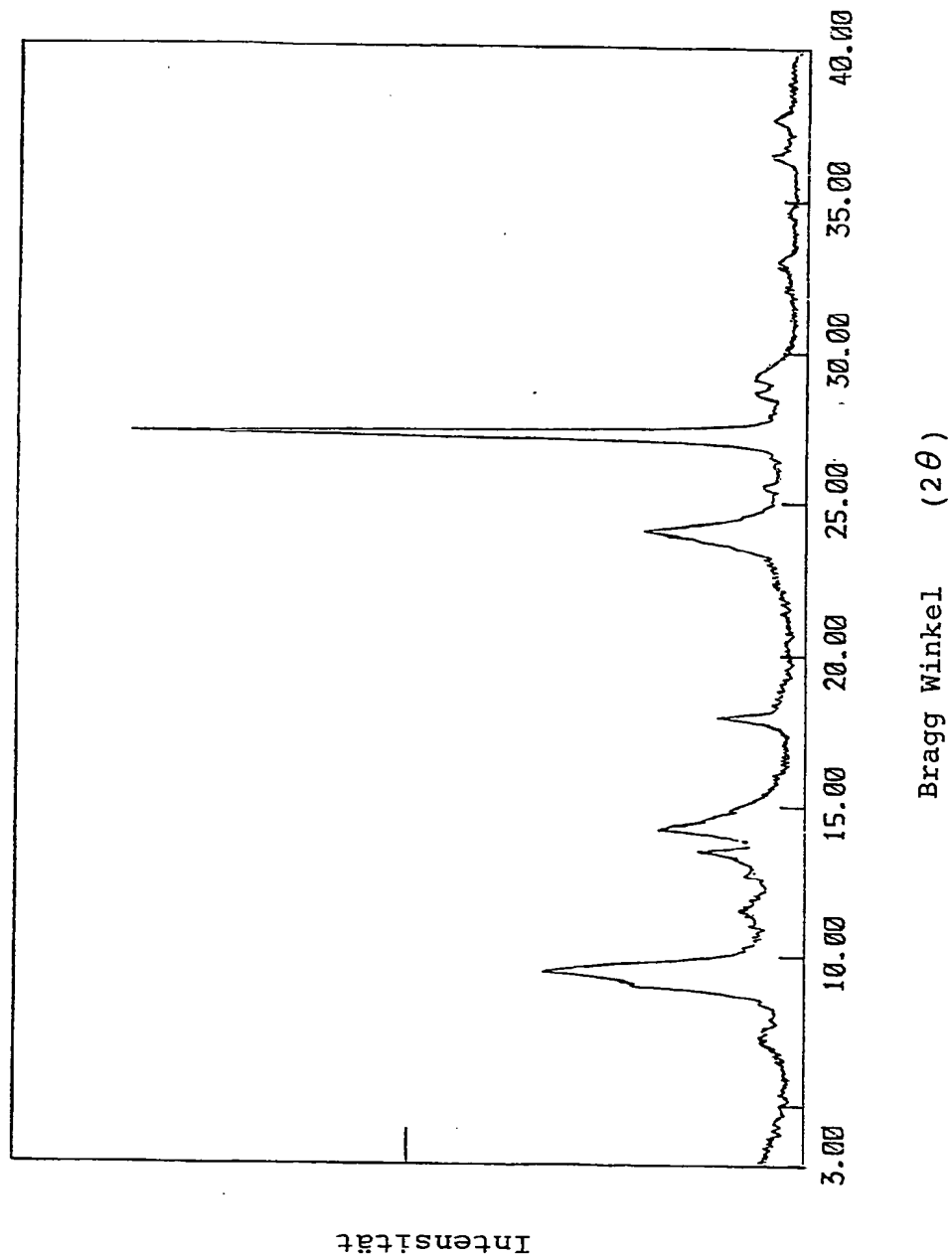




Fig. 3



Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 199 25 647 A1  
C 09 B 23/00  
9. Dezember 1999

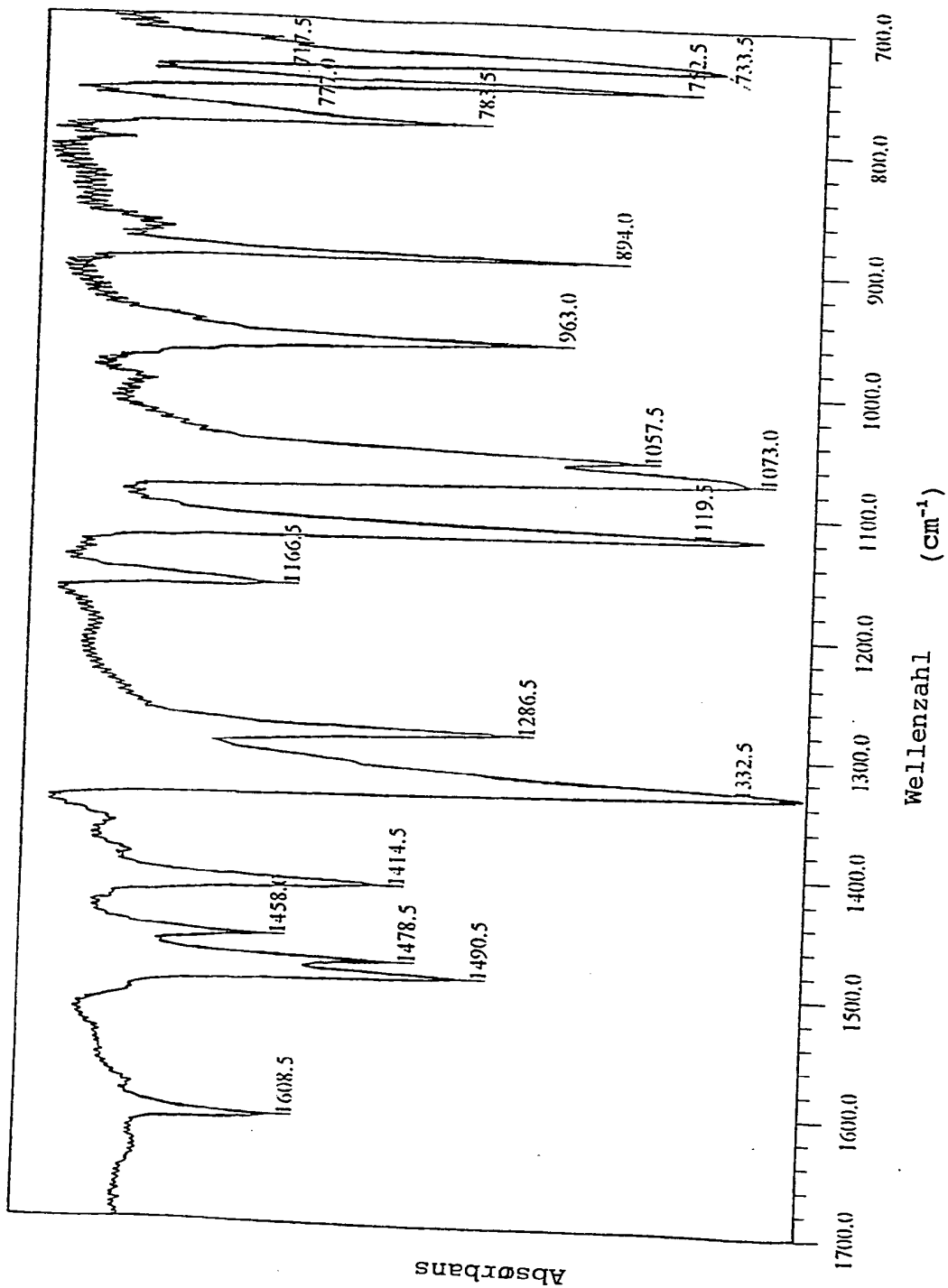
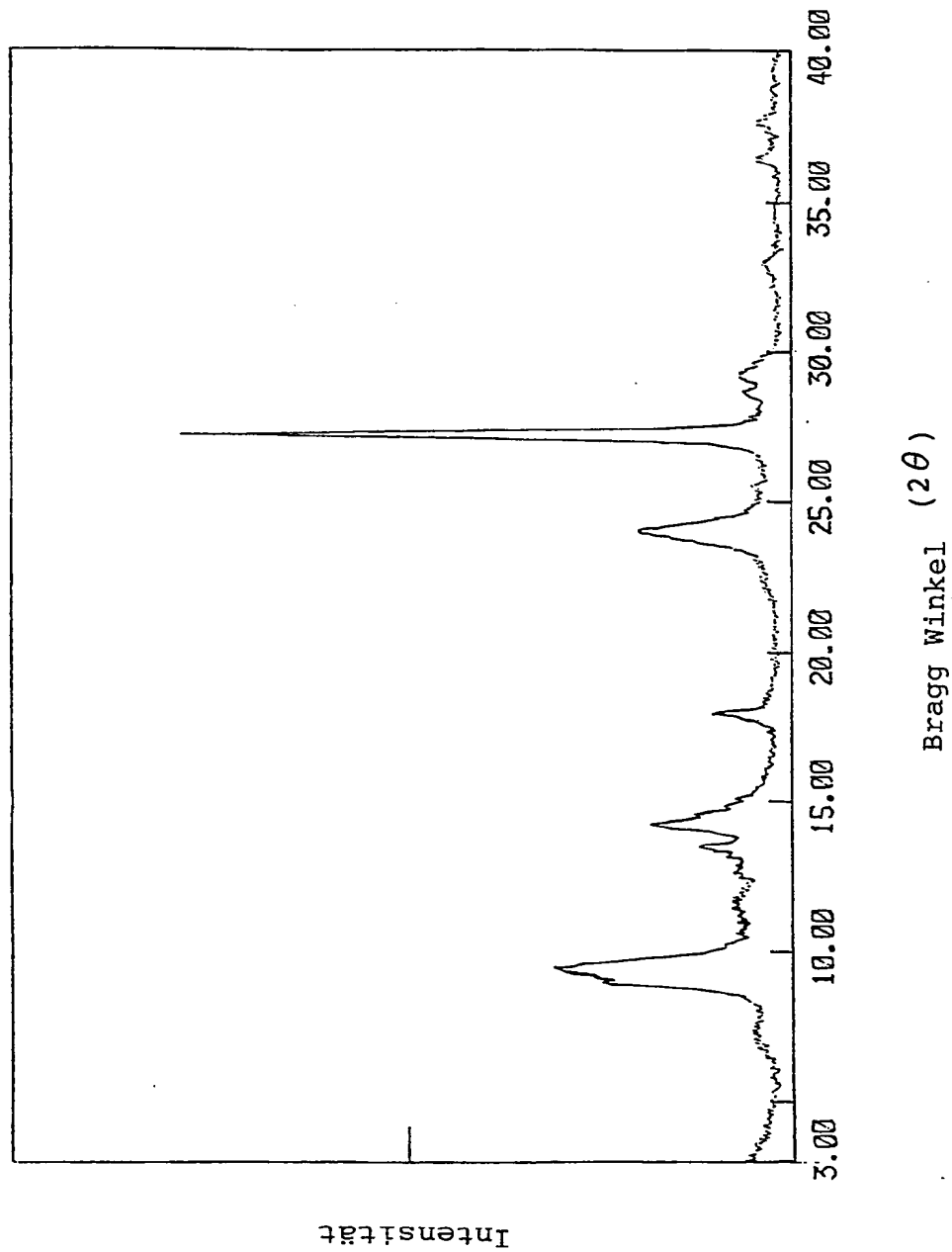


Fig. 5



Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 199 25 647 A1  
C 09 B 23/00  
9. Dezember 1999

Fig. 6

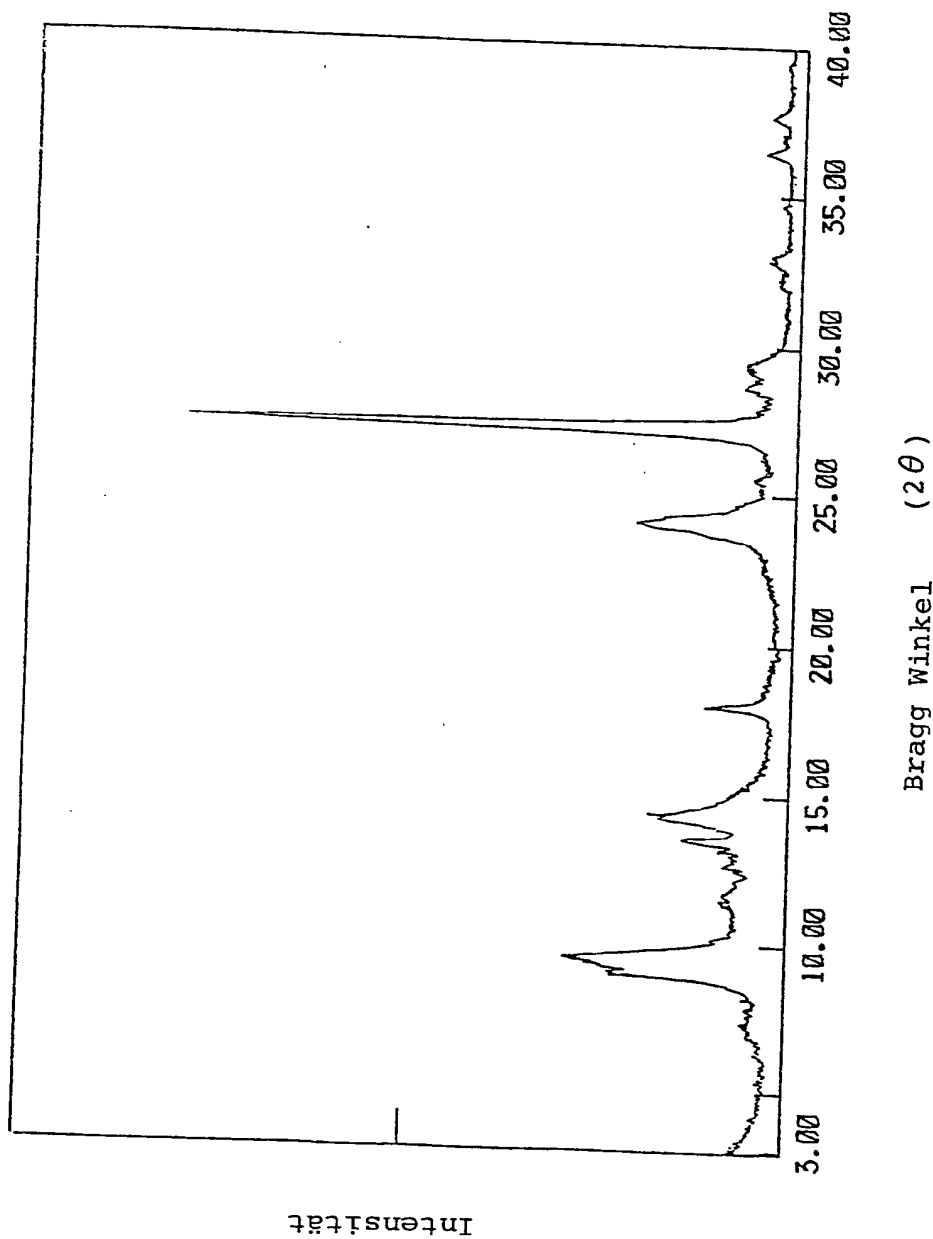
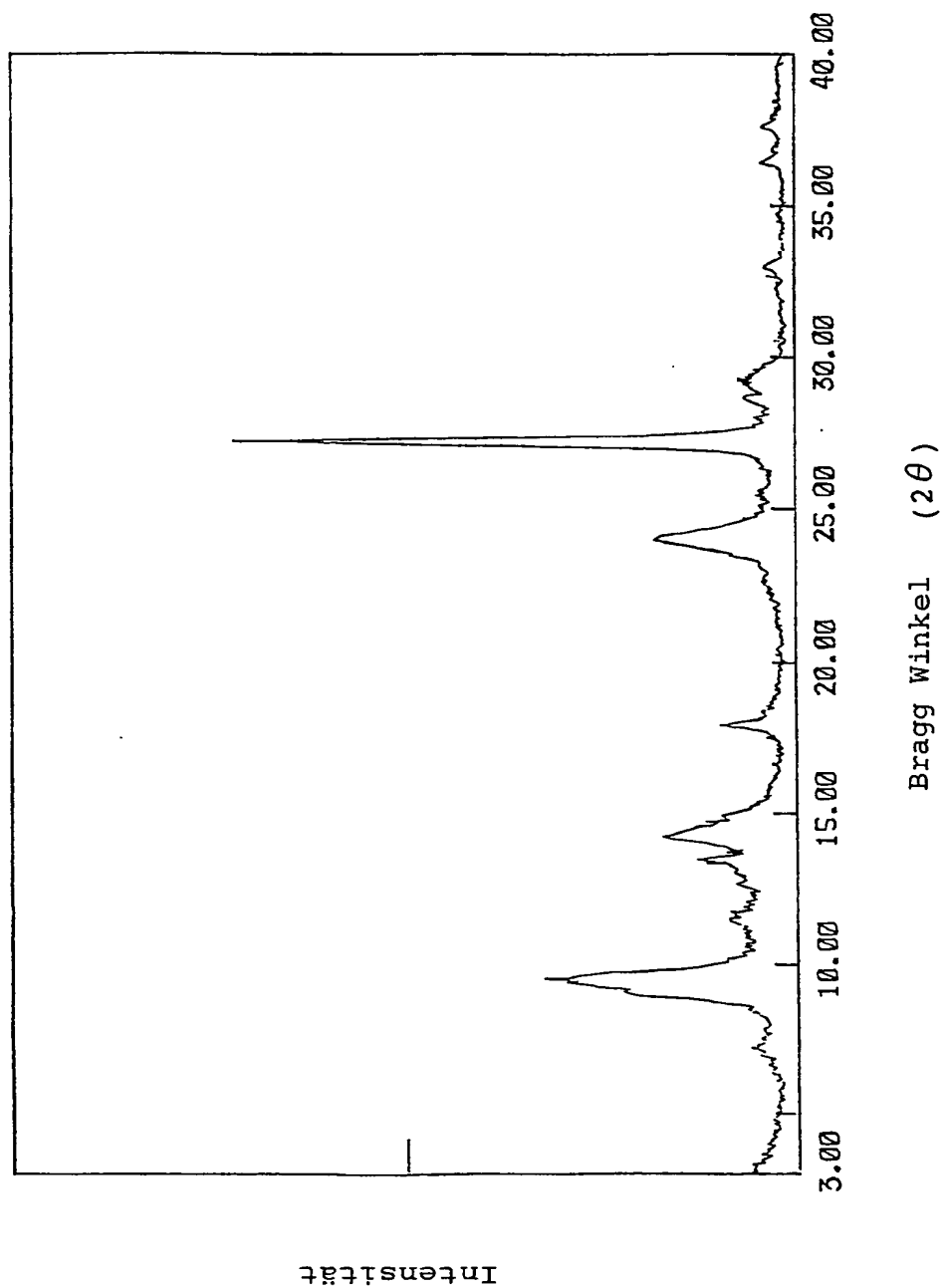


Fig. 7



Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 199 25 647 A1  
C 09 B 23/00  
9. Dezember 1999

Fig. 8

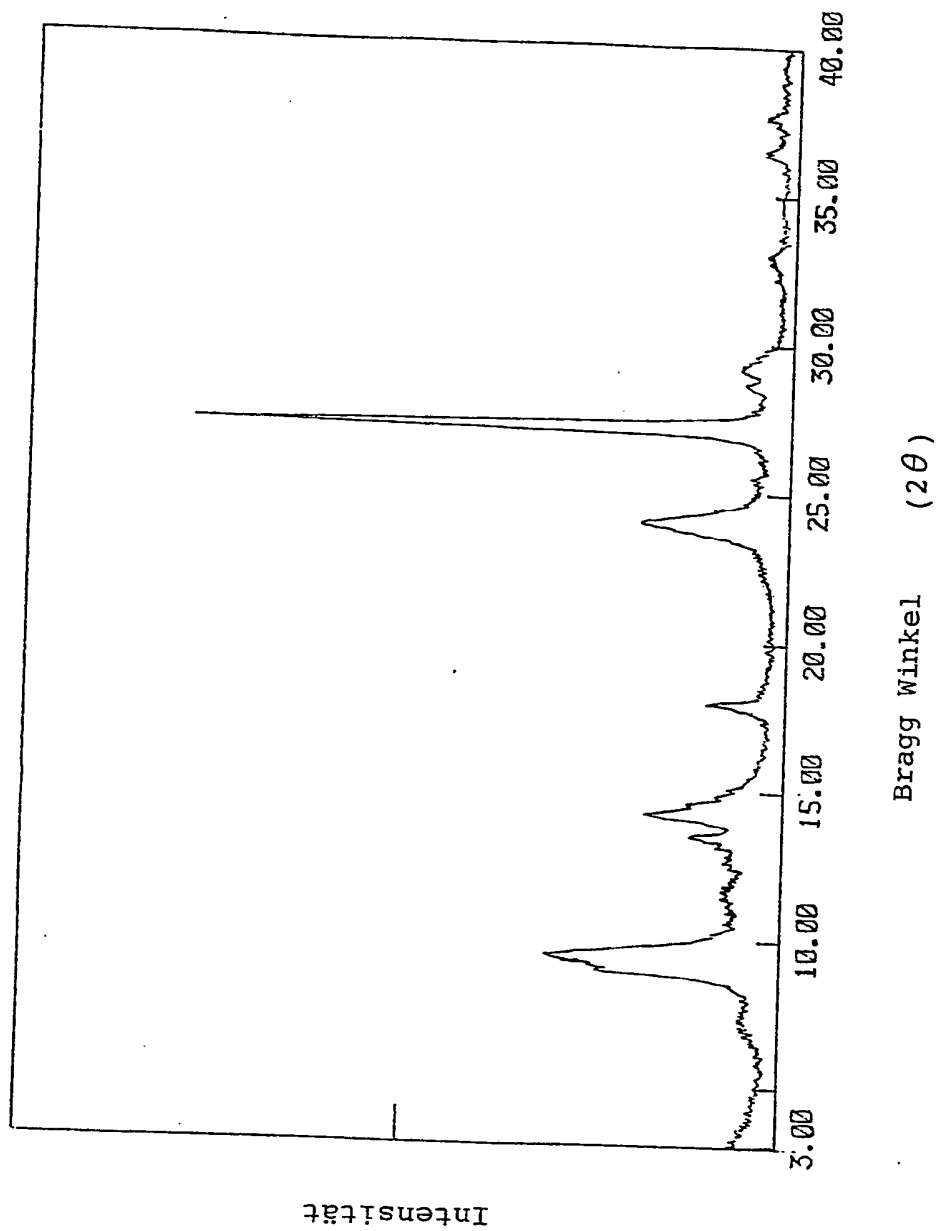
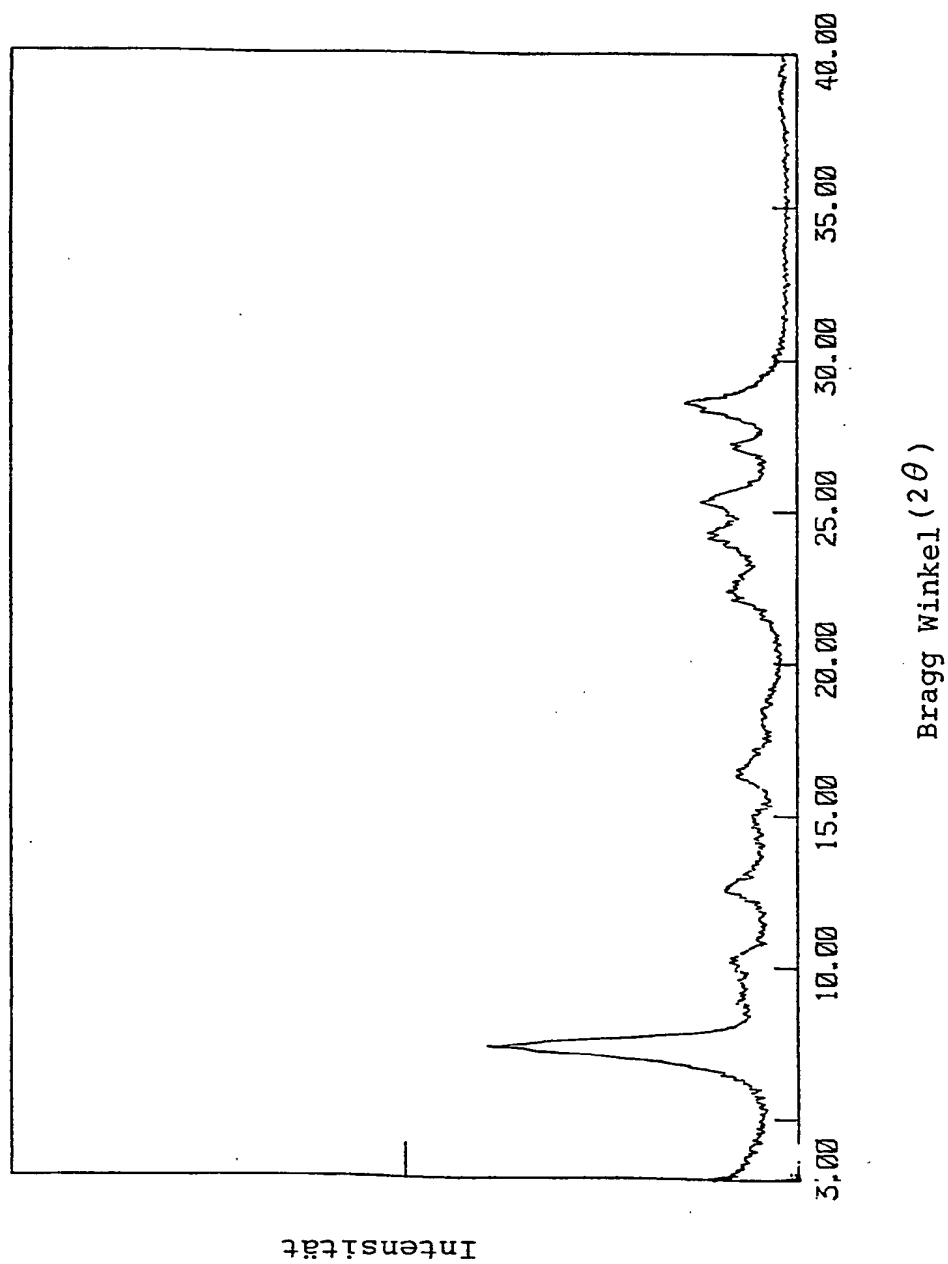


Fig. 9



Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

**DE 199 25 647 A1**  
**C 09 B 23/00**  
9. Dezember 1999

Fig. 10

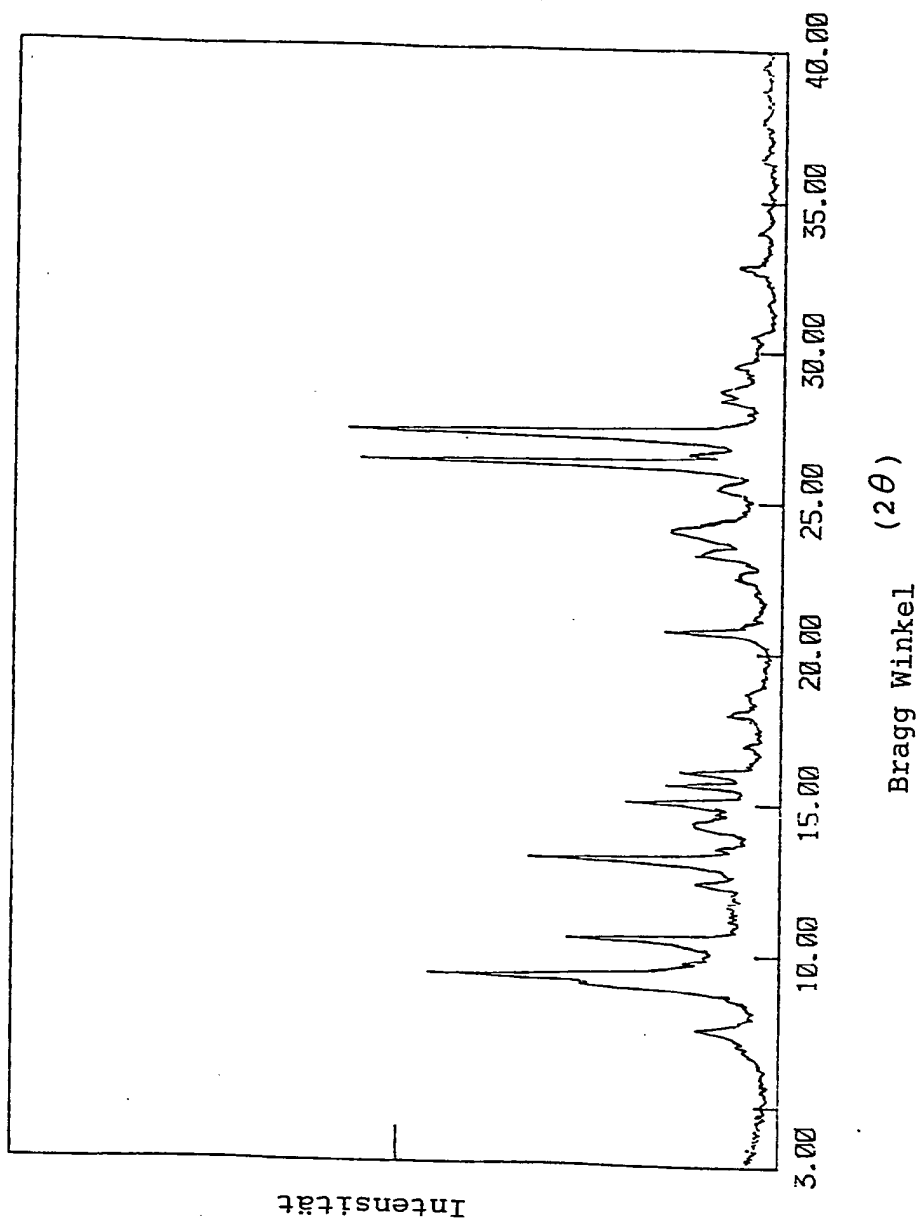




Fig. 11

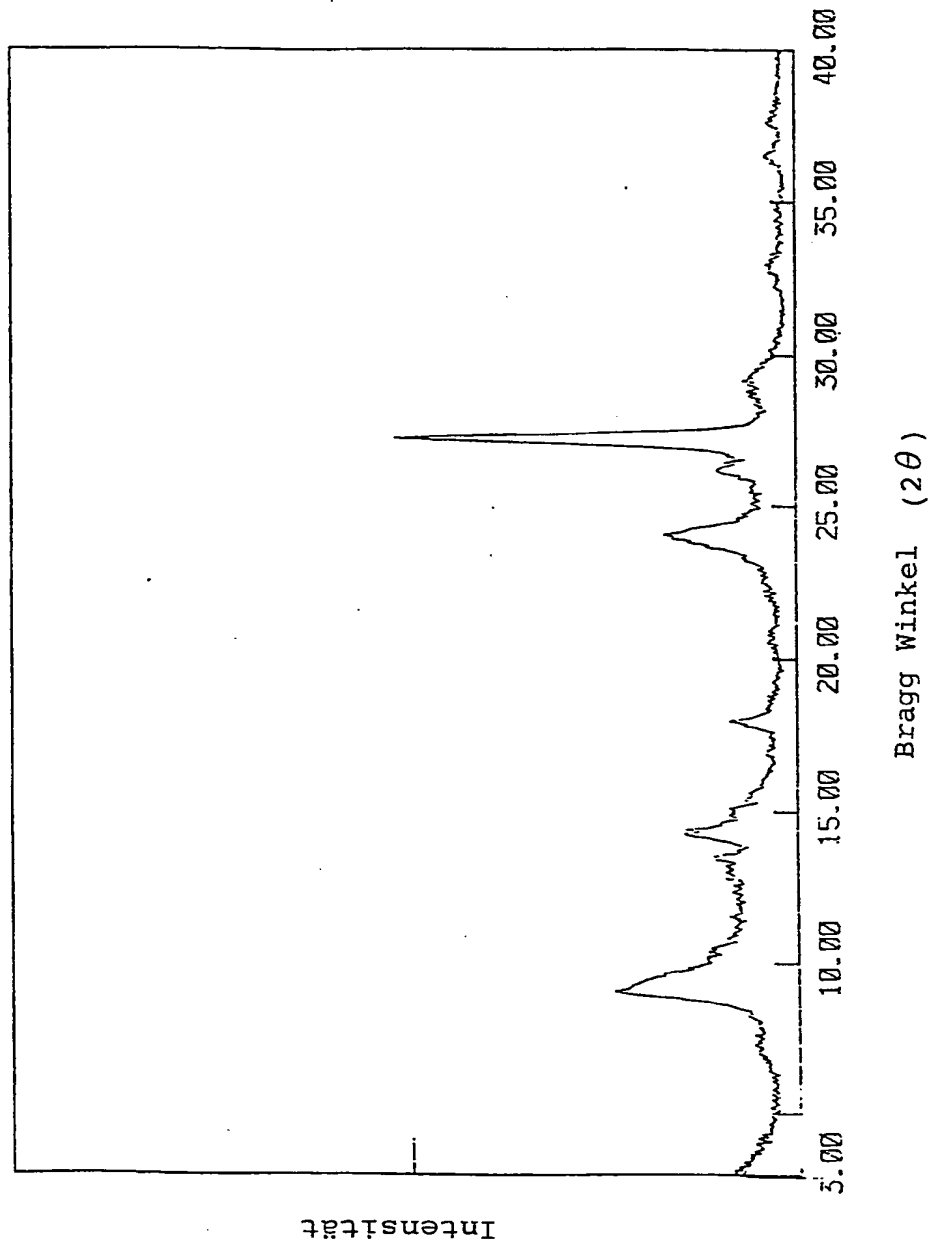


Fig. 12

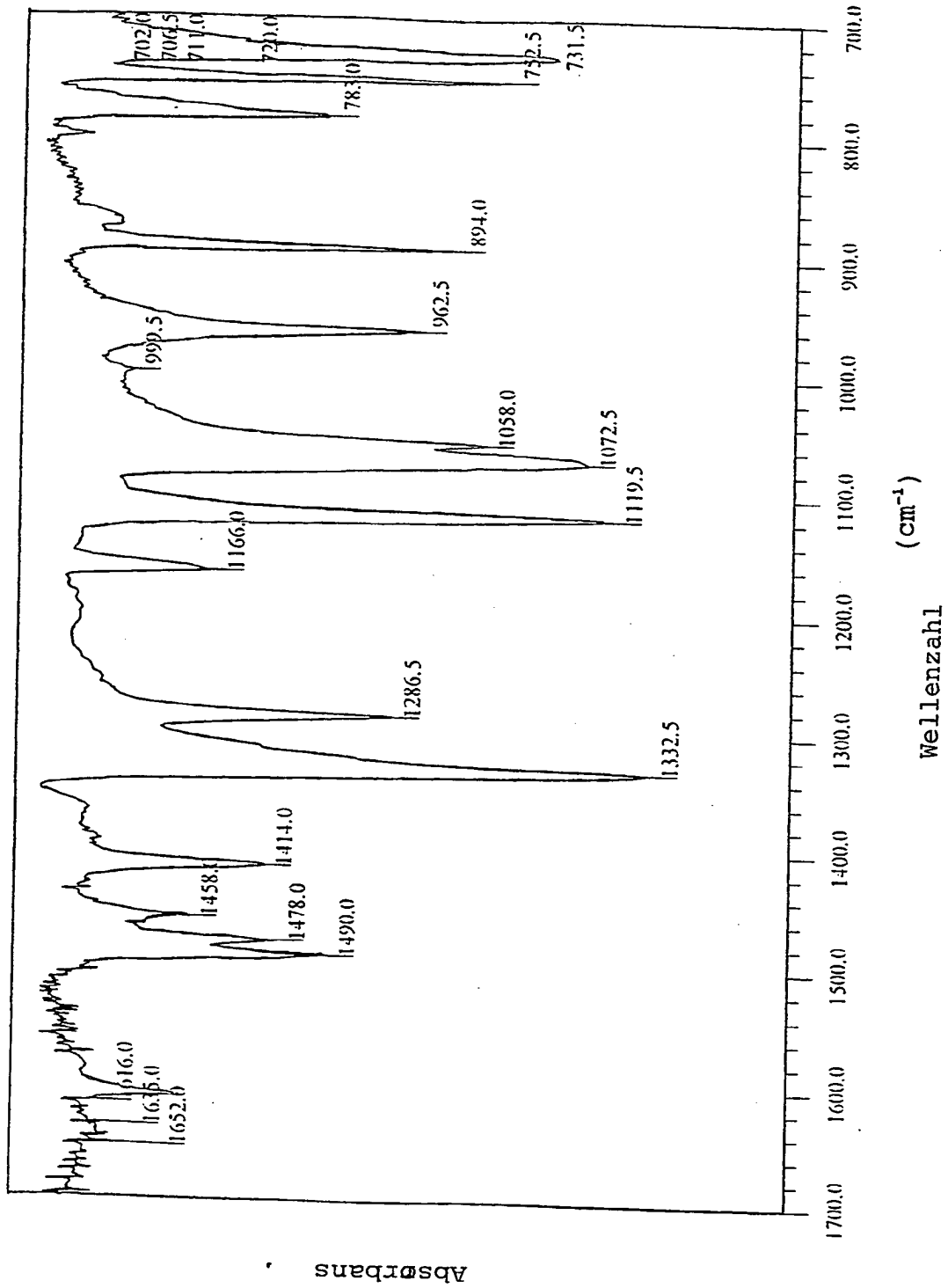


Fig. 13

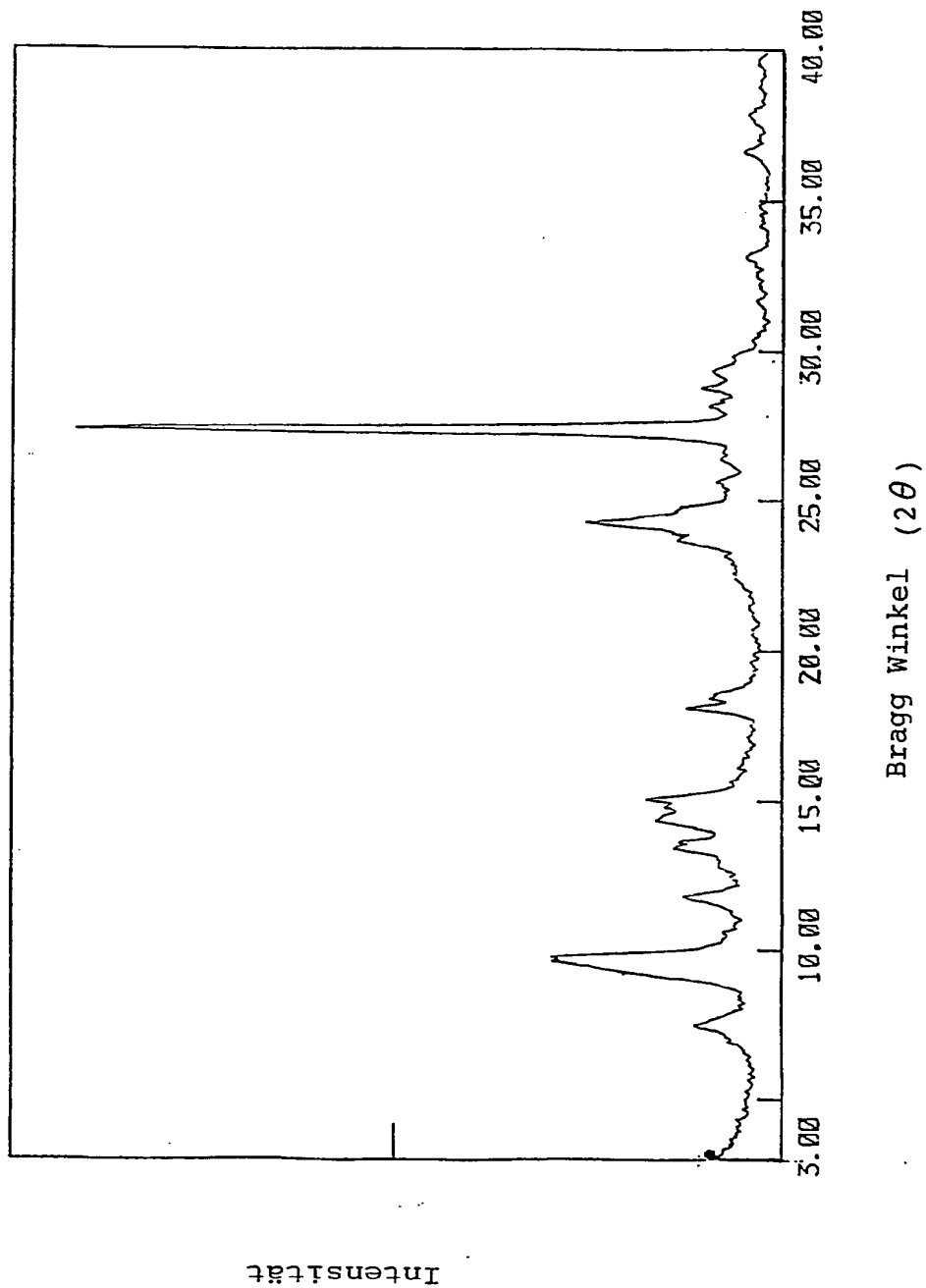


Fig. 14

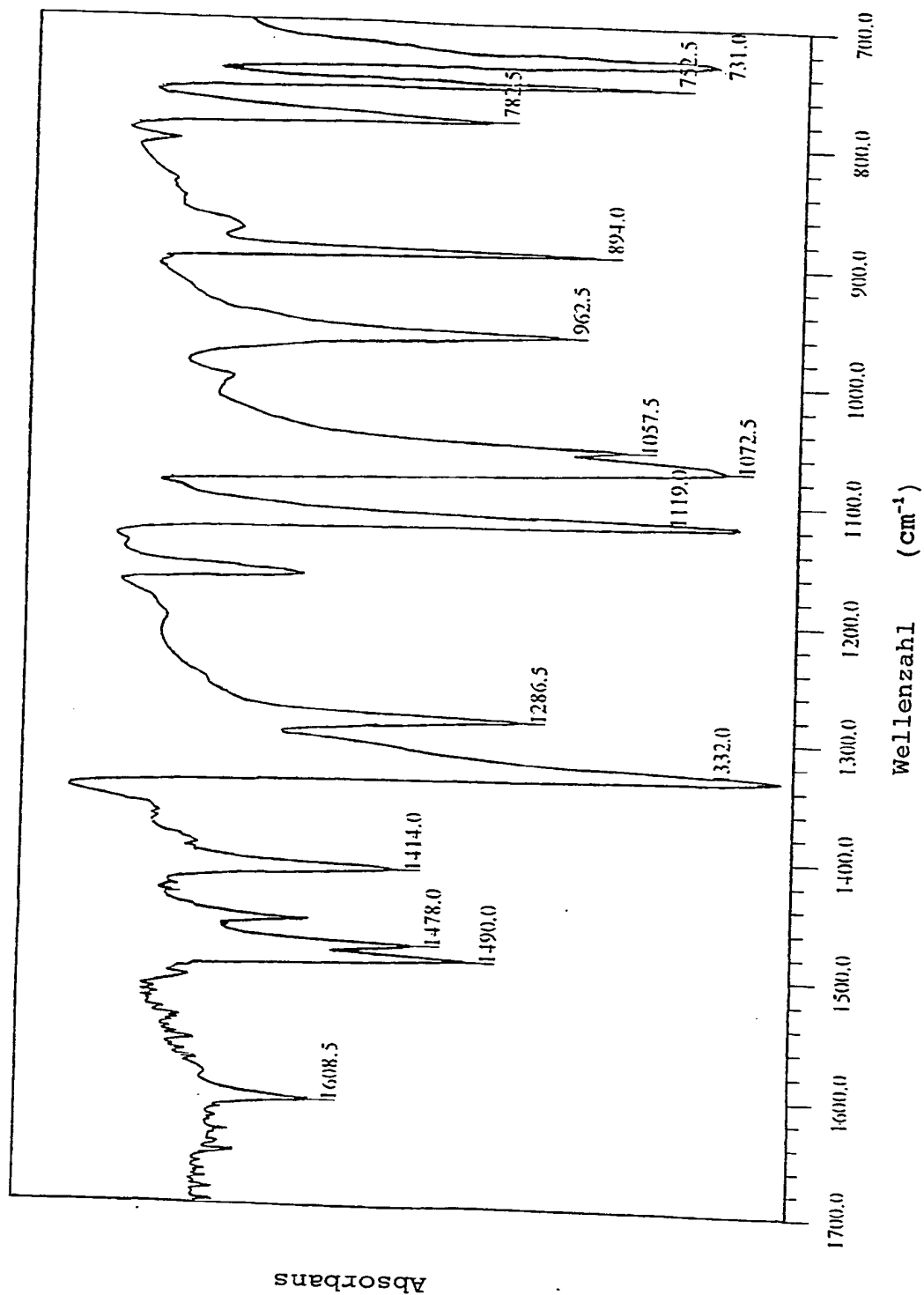
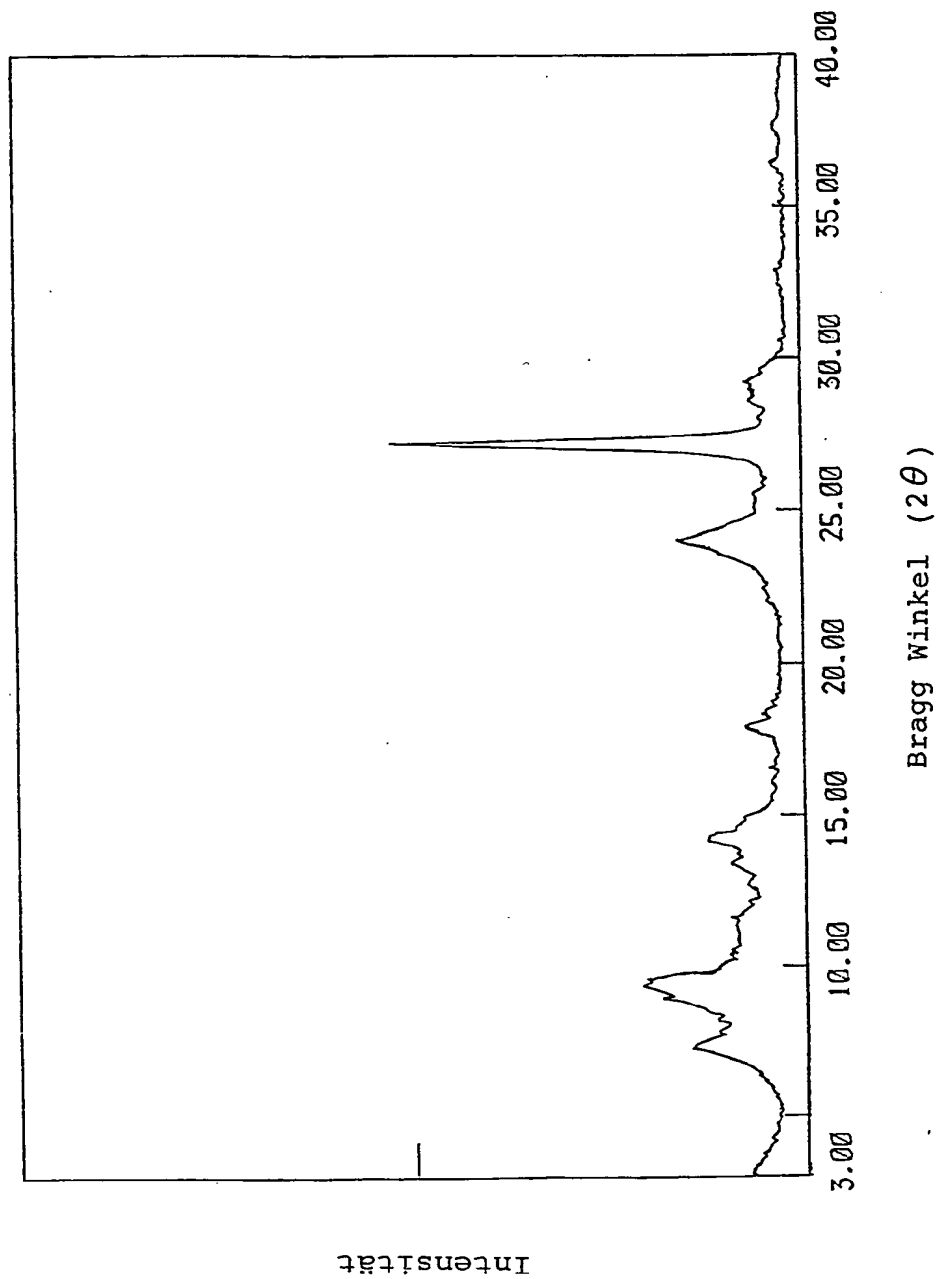


Fig. 15



Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

**DE 199 25 647 A1**  
**C 09 B 23/00**  
9. Dezember 1999

Fig. 16

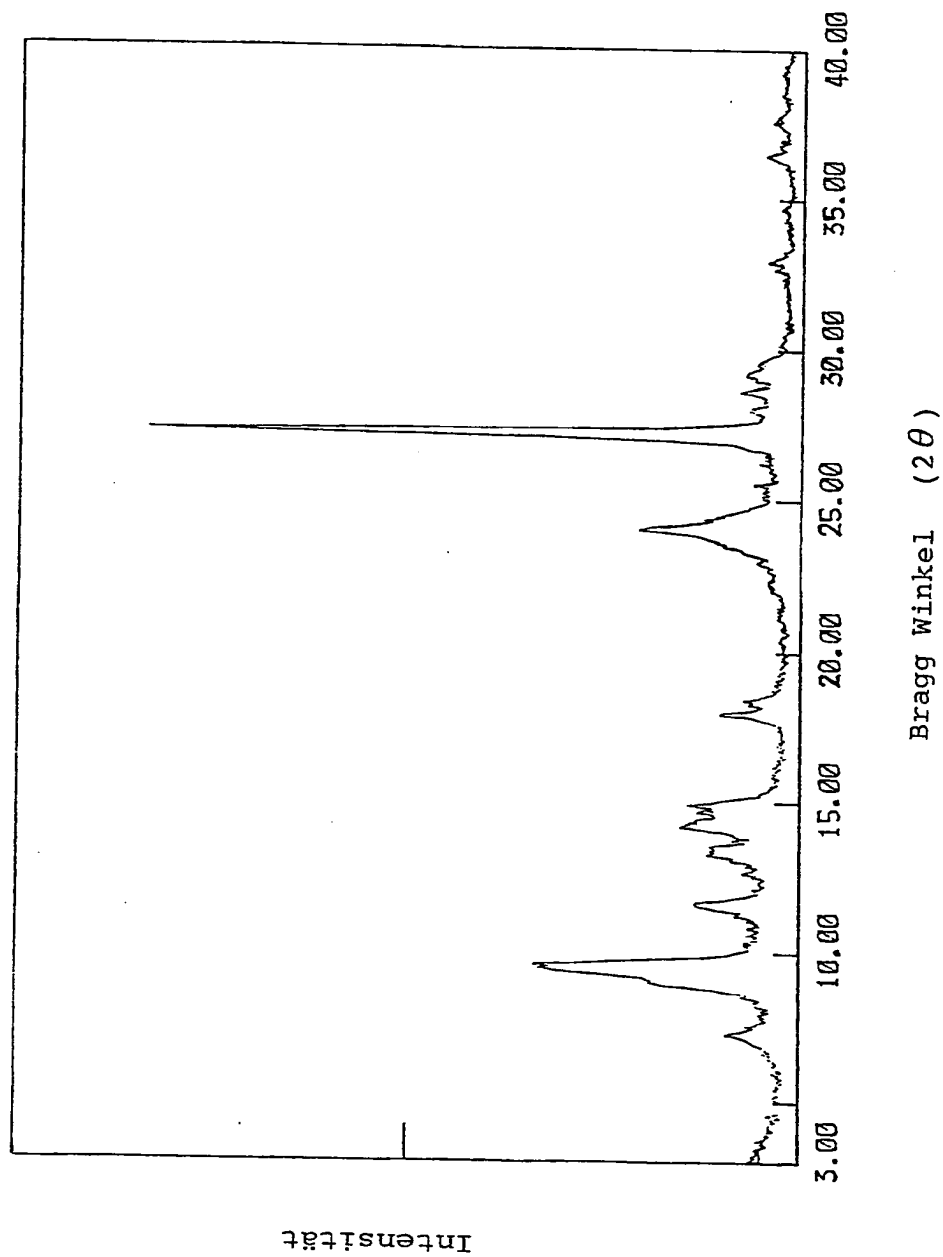
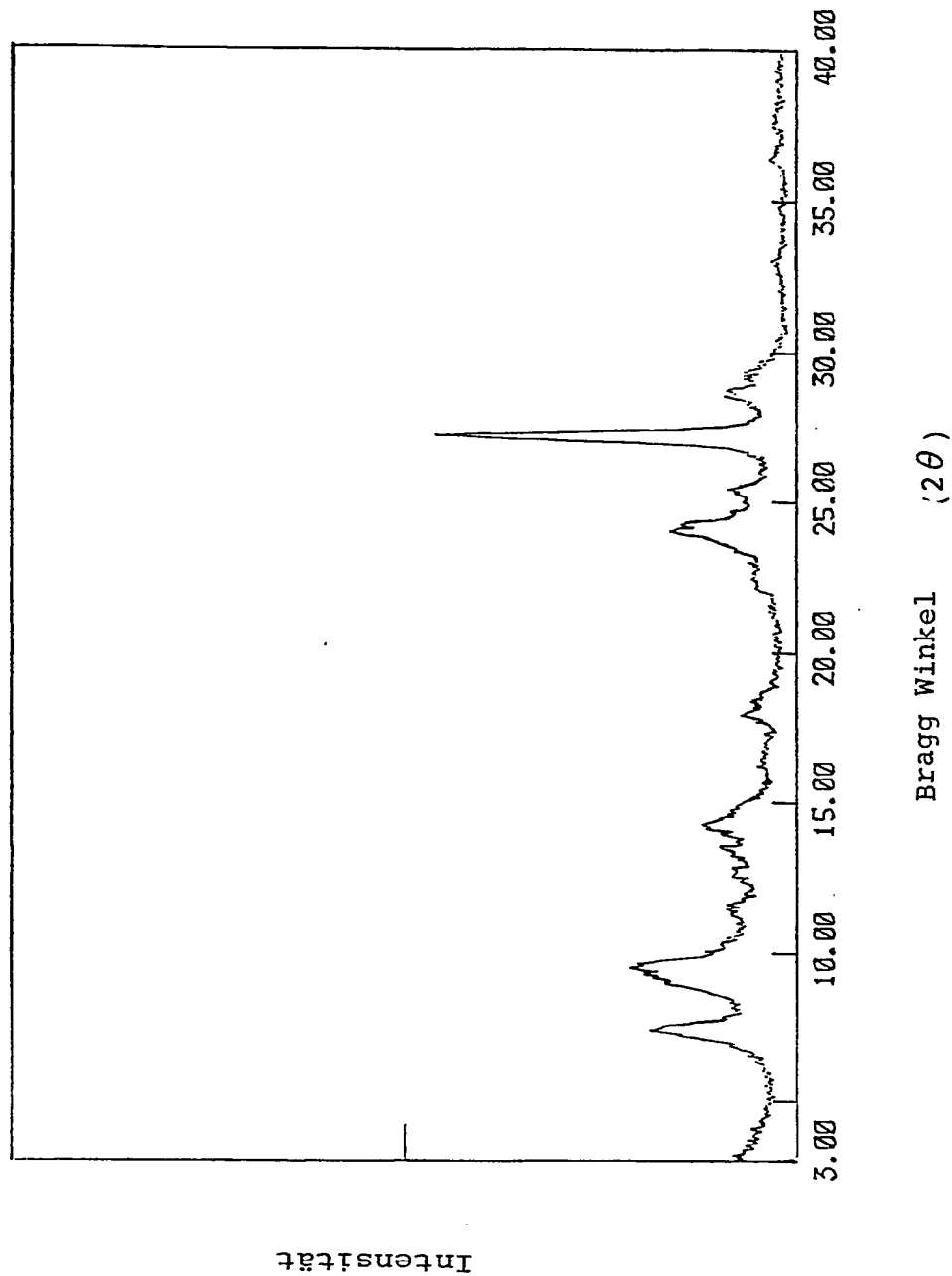


Fig. 17



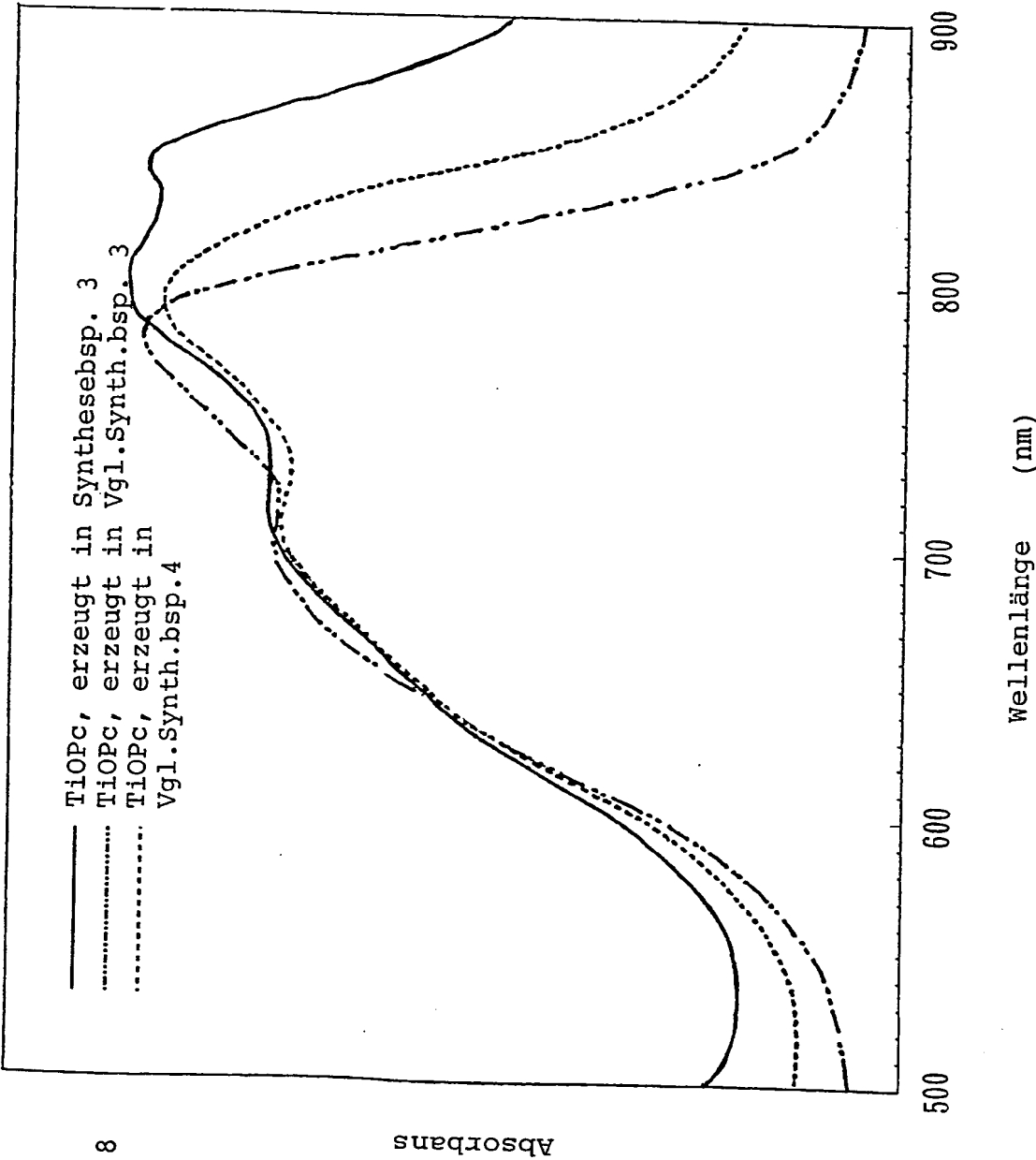


Fig. 18



Fig. 19

